

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1931-1932

N° 2

LES TRAITEMENTS CHIMIQUES
DU BLÉ, DE LA FARINE ET DU PAIN

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le décembre 1931

PAR

Marin MOGOS

Pharmacien Lieutenant de l'Armée roumaine

JURY { MM. GORIS, *Président.*
FABRE, *Professeur.*
MASCRÉ, *Agrégé.*

PARIS

JOUVE & C^o, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1931

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1931-1932

N° 2

LES TRAITEMENTS CHIMIQUES
DU BLÉ, DE LA FARINE ET DU PAIN

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le décembre 1931

PAR

Marin MOGOS

Pharmacien Lieutenant de l'Armée roumaine

JURY { MM. GORIS, *Président.*
FABRE, *Professeur.*
MASCRÉ, *Agrégé.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1931

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, *Doyen*, *, * I.
LEBEAU, *Assesseur*, O. *, * I.
G. DURSENT, *Secrétaire*, *, * I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, *, * I.	Botanique générale.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O. *, * I.	Chimie organique.
PERROT, O. *, * I.	Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, O. *, * I.	Zoologie.
LEBEAU, O. *, * I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, *, * I.	Chimie analytique.
GORIS, *, * I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, *, * I.	Physique.
DAMIENS, *, * I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. *, * I.	Chimie biologique.
SOMMELET, *, * I.	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, O. *, * I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, *, * I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. *, * I.	Professeur sans chaire.

Professeurs honoraires : MM. A. VILLIERS, *, * I., DÉLÉPINE, O. *, * I.
RADAIS, O. *, * I. et GUERBET, *, * I.

CHARGÉS DE COURS

MM. MARC HONNORAT, *, * I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. *, * I.	Pharmacodynamie.
DELABY, *, * I.	Minéralogie.
BACH, *, * I.	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, *, * I.	MM. MASCRÉ, * I.	MM. BEDEL, * I.
PICON, * I.	FLEURY, * I.	RÉGNIER, * I.
	BACH, * I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, * I., agrégé, chargé des T. P. de 1 ^{re} année.	Chimie générale.
FLEURY, * I. et RÉGNIER, * I., agrégés, chargés des travaux de	Chimie analytique.
SOUÈGES, * I.	Micrographie.
LEROUX, * I.	Physique.
DEVAL, * I.	Microbiologie.
DELABY, *, * I., PICON, * I. et MASCRÉ, * I. :	
agrégés, chargés des Travaux généraux de 4 ^e année.	

Bibliothécaire en Chef : M. BEAULIEUX, * I.



A M. LE PROFESSEUR A. GORIS ✱ ; O I

Directeur de la Pharmacie Centrale des Hôpitaux
et Hospices Civils de Paris

*Auquel nous adressons l'expression de
notre respectueuse gratitude, pour avoir
bien voulu accepter la présidence du Jury
de notre thèse.*

A M. LE PHARMACIEN-COLONEL P. BRUÈRE O✱; OI; O✱

Directeur du Laboratoire de Chimie alimentaire
de l'Inspection générale des Subsistances de l'Armée

Faible témoignage de ma vive reconnaissance pour l'accueil que vous avez bien voulu me réserver dans votre laboratoire des Invalides où vous m'avez souvent évoqué l'ombre de vos grands prédécesseurs Parmentier et Balland.

AVANT-PROPOS

Les traitements chimiques appliqués aux farines, depuis quelques années, en marge de la loi du 1^{er} août 1905 sur la répression des fraudes et les raisons invoquées pour justifier ou pour combattre ces pratiques, ont donné récemment un caractère d'actualité aux questions plusieurs fois millénaires qui se rattachent au blé, à la farine et au pain.

Le but de notre travail a été d'étudier dans quelles conditions l'examen des farines et des produits qui en dérivent, permet de déceler les pratiques de la chimie meunière.

Les procédés utilisés comportent généralement une action oxydante réalisée par des produits gazeux, liquides ou solides.

Dans tous les cas, la dose de produit actif est très faible ; les traitements par produits gazeux, en particulier, ne laissent souvent, en effet, que de faibles traces dans les farines.

Par suite, les méthodes de détection employées devront être suffisamment sensibles ; nous avons jugé utile de déterminer pour chacune d'elles la limite de sensibilité dans les divers cas qui se présentent. Par ailleurs, les produits actifs à caractère oxydant sont de nature instable et c'est précisément leur décomposition facile, avec réaction sur certains éléments des farines, qui conduit au but cherché.

Nous avons étudié leur stabilité dans les farines, variable avec la nature des produits, la durée de contact, le vieillissement, etc...

Les produits oxydants sont décelables en bloc par une réaction très sensible, basée sur la libération de l'iode de l'iodure de potassium en présence d'acide sulfurique dilué.

Mais les résidus de leur décomposition, susceptibles de se trouver dans les farines, les pâtes et les pains, sont beaucoup plus délicats à déceler. C'est ainsi que le brome, qui est un élément normal du grain de blé, doit être recherché à une dose relativement faible dans le cas d'addition de bromates.

Nous avons par suite été amenés à envisager dans son ensemble la question de l'introduction possible de substances étrangères dans les farines et les produits qui en dérivent, soit au cours d'opérations habituelles, soit dans des circonstances accidentelles ou exceptionnelles.

Ces recherches ont été pratiquées au Laboratoire de Chimie Alimentaire de l'Inspection Générale des Subsistances de l'Armée, aux Invalides, sous la direction de M. le Pharmacien-Colonel BRUÈRE, qui a bien voulu nous inspirer ce sujet en accord avec notre Président de thèse, M. le Professeur A. GORIS.

Nous sommes heureux de l'occasion qui nous est offerte ici de leur présenter nos vifs sentiments de profonde reconnaissance et de gratitude pour les conseils éclairés et les encouragements constants qu'ils ont bien voulu nous donner au cours de ce travail.

Nous remercions aussi M. le Professeur FABRE et M. le Professeur agrégé MASCRÉ qui nous font l'honneur de participer au jury de cette thèse.

Au cours de nos recherches nous avons trouvé auprès de M. JACQUES RABATÉ, qui a été près de nous au Laboratoire pendant quelques mois, un guide sûr pour nos manipulations ; nous tenons à lui exprimer ici nos sincères remerciements.

M. M.

PLAN

INTRODUCTION	9
--------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

Le traitement chimique du blé

CHAPITRE I. — Traitement chimique normal du blé	15
CHAPITRE II. — Souillures chimiques du blé	23

DEUXIÈME PARTIE

Le traitement chimique des farines

CHAPITRE I. — Historique	25
CHAPITRE II. — Classification et description des procédés ...	30
CHAPITRE III. — Modification des propriétés des farines par les traitements chimiques	41
CHAPITRE IV. — Critique des procédés de traitement chimique des farines, au point de vue primordial de l'hygiène	45

TROISIÈME PARTIE

Méthodes générales de détection et de recherches...	49
---	----

I. — Produits à caractère oxydant.

CHAPITRE I. — Détection du traitement par le <i>peroxyde d'azote</i> dans les farines, pâtes et pains. — Limites de sensibilité, stabilité	53
CHAPITRE II. — Détection du traitement par le <i>chlore</i> dans les farines, pâtes et pains. — Limites de sensibilité, stabilité..	59

CHAPITRE III. — Détection du traitement par le <i>bromate de potassium</i> dans les farines, pâtes et pains. — Limites de sensibilité, stabilité	66
CHAPITRE IV. — Détection du traitement par le <i>persulfate d'ammonium</i> dans les farines, pâtes et pains. — Limites de sensibilité, stabilité	73
CHAPITRE V. — Détection du traitement par le <i>perborate de sodium</i> dans les farines, pâtes et pains. — Limites de sensibilité, stabilité	81
CHAPITRE VI. — Détection du traitement par le <i>peroxyde de benzoyle</i> dans les farines, pâtes et pains. — Limites de sensibilité, stabilité	88

II. — Produits à caractère non oxydant.

CHAPITRE VII. — Détection du traitement par le <i>sulfate de cuivre</i> dans les farines, pâtes et pains. — Limites de sensibilité, stabilité	92
CHAPITRE VIII. — Détection du traitement par l' <i>alun</i> , dans les farines, pâtes et pains. — Limites de sensibilité, stabilité ..	99
CHAPITRE IX. — Détection du traitement par le <i>chlorure d'étain</i> dans les farines, pâtes et pains. — Limites de sensibilité, stabilité	106

QUATRIÈME PARTIE

Caractérisation spéciale du bore et du brome

CHAPITRE I. — Recherche du bore	111
CHAPITRE II. — Dosage du brome	117

CINQUIÈME PARTIE

Observations concernant les essais de panification nécessités par nos recherches	127
RÉSUMÉ et CONCLUSIONS	131
BIBLIOGRAPHIE	135

LES TRAITEMENTS CHIMIQUES DU BLÉ, DE LA FARINE ET DU PAIN

INTRODUCTION

Histologie du grain de blé dans ses rapports avec les produits de la mouture.

Le grain de blé (fruit appelé caryopse, avec péricarpe soudé à la graine) a été étudié surtout par PAYEN (1837) [67], TRÉCUL (1857) [73] et GUÉRIN (1899) [42].

Constitution du grain de blé. — Nous empruntons à une étude récente de P. BRUÈRE [15] un schéma (p. 10) qui permet de saisir les rapports entre la structure du grain et les produits de la mouture.

Le grain de blé est figuré en coupe longitudinale : à la partie supérieure se trouve une « brosse » de poils, sur laquelle il n'y a pas lieu d'insister ; à la partie inférieure et du côté opposé au sillon (non figuré à gauche) se trouve le germe qui est très petit (D'après A. GIRARD, 1.200 germes sont nécessaires pour faire un gramme).

La bande noire extérieure représente, avec le trait dentelé, l'ensemble des six assises qui constituent *l'enveloppe* dont le taux moyen est de 15,6 %.

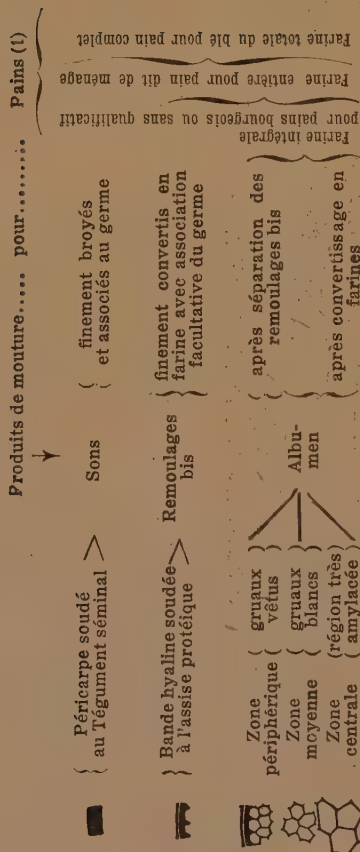
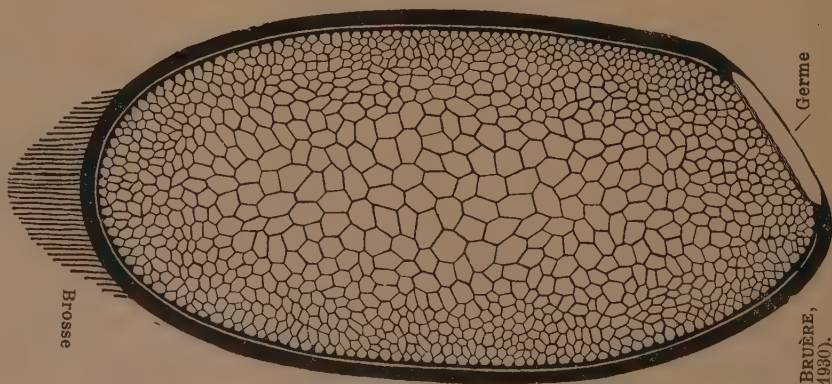
Le *germe* ne figure dans le grain que pour 1,4 %.

A l'intérieur de l'enveloppe est emprisonné *l'albumen* ou amande farineuse dont le taux moyen est, par différence, de 83 %.

Les trois assises les plus extérieures de l'enveloppe provien-

GRAIN DE BLÉ.

enveloppe.....	15,3	{	17
germe.....	1,4		
Albumen (ou amande farineuse).....	83		
			100



(1) NOTA. — Ne pas confondre : *Pain complet* (farine totale du broyage du grain de blé) avec *Pain de son* (farine additionnée de sons) et *Pain de germe de blé* (farines, remoulages et germes en quantités importantes).

nent de l'ovaire et constituent le *péricarpe* ; les trois autres sont originaires de l'ovule et portent les noms de : *tégument séminal* (testa ancien), *bande hyaline* (endoplèvre) et *assise protéique* ou à aleurone.

Les cellules de l'assise protéique sont épaisses et représentent un véritable arsenal de diastases, de principes vitaminiques associés au carotène qui les colore en jaune, de complexes protido-phosphato-magnésiens, etc., d'où le nom d'assise à diastases (et aussi de couche merveilleuse que lui avaient donné les anciens).

L'*albumen* ou amande farineuse, est formé de cellules contenant à la fois des grains d'amidon et des protides gluténogènes ; il comprend trois zones : *périphérique*, *moyenne* et *centrale*.

La *zone périphérique* est en contact direct et intime avec l'assise protéique ; l'amidon y est de petite dimension de sorte que les cellules de cette région sont les plus riches en protides gluténogènes.

Dans la *zone moyenne* ou intermédiaire, les grains d'amidon sont de dimensions plus grandes, en laissant toutefois une place encore importante pour les protides.

Enfin, dans la *région centrale*, qui forme la masse principale de l'*albumen*, les grains d'amidon sont plus gros et les protides, par suite, beaucoup moins abondants.

Rappel sommaire de la Mouture. — La mouture du blé vise essentiellement à séparer les produits panifiables du grain de blé, appelés *farines*, des déchets de mouture groupés sous le nom d'*issues* (remoulages et sons).

Cette séparation s'effectue par *broyage* et *tamissage*. Lorsqu'on broie le grain de blé, le *péricarpe*, qui est soudé à la première des assises provenant de l'ovule (*tégument séminal*) s'élimine et, par tamissage (blutage) on obtient le *son*.

Les deux dernières assises provenant de l'ovule (*bande hyaline* et *assise protéique*) sont intimement soudées et engrenées

sur la première couche des cellules de l'albumen, selon une juste comparaison de Parmentier : « comme la pellicule de la grenade encercle les grains de ce fruit ».

Il en résulte qu'au début de la mouture, les granulations provenant de la périphérie de l'albumen sont coiffées par un « chapeau » constitué par la bande hyaline fortement soudée à l'assise protéique. Ces granulations d'albumen ainsi coiffées (schéma), séparées au premier broyage par tamisage, portent le nom de *gruaux bis ou vêtus*, riches en protides gluténogènes. La région moyenne de l'albumen fournit, au premier broyage, les *gruaux blancs ou nus*.

La zone centrale de l'amande farineuse donne une farine dite « fleur » à cause de sa finesse et de sa blancheur, due à une proportion plus élevée d'amidon et non pas, comme on pourrait le croire, par sa valeur nutritive qui serait plus grande.

La séparation réalisée par la mouture n'est jamais parfaite. On trouve dans les farines des particules ultra dispersées que l'essai Pékar met en relief, appelées *piqûres* lorsqu'elles proviennent de la brisure des sons, et *rougeurs* quand elles s'apparentent au germe et à l'assise protéique. Inversement les sons entraînent toujours une quantité plus ou moins grande de farine.

Dans la *mouture par meules*, dès le premier broyage, on recueille au minimum 50 % d'une farine très amylacée que l'on sépare des débris d'enveloppes (éliminés comme sons) et des granulations gruauteuses provenant des régions moyennes (gruaux blancs) et périphériques (gruaux bis) de l'albumen.

La mouture par meule laisse les germes dans la farine ; la proportion des *piqûres* (fins débris de péricarpe soudés au tégument séminal) et des *rougeurs* (fines particules provenant de la coiffe des gruaux bis) est plus élevée que dans la mouture par cylindres.

La *mouture par cylindres* est progressive ; son but est de produire, dès le début, un minimum de farines et un maximum

de granulations (désignées d'après leurs grosseurs, sous les noms de semoules, gruaux, finôts, etc...).

Par « sassage », on effectue à l'aide d'un courant d'air, un classement par densités.

Par « désagrégeage » on enlève la coiffe des gruaux vêtus.

Par « convertissage » à l'aide de cylindres lisses de plus en plus rapprochés, on transforme en farines les granulations.

Une série de tamisages et le jeu de compartiments ou tiroirs, permet un triage méthodique et savant des produits finis que l'on dirige vers les chambres à farines.

Les issues comprennent, comme dans la mouture précédente, des sons et des remoulages.

Ce remarquable outillage conduit à des farines très blanches avec un minimum de piqûres et de rougeurs ; les germes aplatis sont éliminés dès le début de la mouture.

Principaux types de farines. — D'après la composition théorique moyenne précédemment indiquée, il semble que l'on pourrait extraire 83 % de farine provenant de la pulvérisation de l'albumen, en rejetant 17 % d'enveloppes et de germes constituant les issues.

Pratiquement, il faut tenir compte des pertes (par évaporation, poussières, etc...) que l'expérimentation industrielle fixe à environ 2 % (taux admis en France par la douane).

L'expérience a montré qu'avec les blés indigènes, industriellement propres, on pouvait obtenir deux types principaux de farines panifiables :

1^o Une farine dite *intégrale* ou normale, renfermant l'albumen au complet, c'est-à-dire la farine de premier jet du broyage et les farines de convertissage des gruaux, à l'exclusion des remoulages bis et *à fortiori* des sons. Ce type de farine est obtenu lorsque le *taux d'extraction* c'est-à-dire le rendement en farines panifiables, ne dépasse pas le poids à l'hectolitre du blé mis en mouture, diminué de un ou deux kilogrammes.

C'est la règle suivie en France par le Service des Vivres de l'Armée et l'Assistance Publique.

La farine intégrale répond aux exigences de la fabrication du pain sans qualificatif, celui que l'on a appelé pain bourgeois ou pain tout-le-monde (A. GIRARD).

2^o Une farine dite *entière* comprenant tout ce qui dans le grain n'est pas éliminé à l'état de sons; elle correspond à la farine intégrale (albumen) complétée par les remoulages bis bien débarrassés des brisures et de la farine de sons; ces remoulages bis sont constitués par le produit du broyage des deux assises les plus internes de l'enveloppe (bande hyaline et assise protéique).

Toute durée de conservation mise à part, la farine entière répond aux besoins alimentaires des classes laborieuses ouvrières et agricoles, des sportifs et des militaires en périodes de croissance ou d'accroissement de leurs masses musculaires par des exercices méthodiques.

PREMIÈRE PARTIE

Le Traitement Chimique du Blé.

CHAPITRE PREMIER

TRAITEMENT CHIMIQUE NORMAL DU BLÉ

Le blé peut être soumis à des traitements chimiques dans les circonstances normales :

a) *Avant les semailles*, pour les préserver contre les maladies cryptogamiques (chaulage, sulfatage);

b) *En vue de sa conservation* : il s'agit alors de détruire les rongeurs et les insectes ou de préserver les grains contre les moisissures et la fermentation.

Nous envisagerons, dans ces différents cas, les répercussions possibles sur la composition de la farine et par contre-coup, du pain.

1^o Traitement du blé en vue des semailles.

Normalement le blé destiné aux semailles et soumis dans ce but à des traitements chimiques, ne va pas au moulin; mais on conçoit qu'il puisse arriver qu'un lot de blé traité ne soit pas semé et soit conduit au moulin puis transformé en farine.

La farine contiendra-t-elle les produits chimiques employés pour le traitement du grain, c'est-à-dire de la chaux dans le

cas du chaulage, de la chaux et du sulfate de cuivre dans le cas de sulfatage ?

Le chaulage consiste à faire agir sur les grains un lait de chaux qui détruit les germes éventuels : charbon, carie, etc.

Le lait de chaux est une solution obtenue avec 4 kgrs. de chaux vive traités par 10 litres d'eau [50].

Le traitement est réalisé par trempage ou par aspersion. Dans le cas du trempage les grains sont plongés dans le lait de chaux, remués, puis retirés et étendus en surface et en couche mince, pour qu'ils sèchent rapidement.

Au contraire, par aspersion, les grains mis en tas sont humidifiés avec le lait de chaux ; après plusieurs pelletages, tous les grains doivent être bien imprégnés ; on les fait alors sécher comme précédemment.

Emprisons-nous de dire que dans le cas exceptionnel où un blé ainsi traité serait conduit au moulin, il ne saurait y avoir d'inconvénients, attendu que le seul fait du passage au trieur entraînerait, avec les déchets, la presque totalité de la poussière calcique fixée par adhérence (1).

Le chaulage seul se pratique de moins en moins ; le plus généralement le blé est préalablement soumis à un sulfatage au taux moyen de 1 % suivi d'un chaulage [50].

Il est bien certain que dans ces conditions la réaction alcaline du milieu a pour effet de provoquer la formation du précipité cupro calcique, susceptible d'adhérer par dessiccation sur l'enveloppe du grain de blé et de se fixer notamment dans le sillon.

Mais, là encore, cette opération n'étant pratiquée qu'au moment des semailles il est bien improbable qu'un tel blé puisse aller au moulin, ou du reste la farine qui en résulterait ne renfermerait vraisemblablement que de très faibles quantités de cuivre, la majeure partie étant éliminée avec les issues.

1. L'addition d'eau de chaux est à la base du procédé de panification LAPIQUE-LEGENDRE [49].

2° Traitements chimiques du blé en vue de sa conservation.

La conservation des céréales en général et du blé en particulier, est un problème de la plus haute importance économique : on peut estimer au minimum à 10 % les pertes par altérations diverses [53]. La production du blé étant énorme, ces chiffres représentent des sommes considérables.

Les altérations du blé sont susceptibles d'être provoquées :

a) Par les rongeurs et les insectes ;

b) Par les moisissures et les actions fermentaires, sous l'influence de la chaleur et de l'humidité.

A. — *Traitements chimiques du blé en vue de la protection contre les rongeurs et les insectes.* — Parmi les moyens employés pour lutter contre les rongeurs et les insectes un certain nombre de procédés consistent à soumettre le blé en tas à l'action de gaz ou vapeurs toxiques.

Dans ce but ont été employés :

l'anhydride sulfureux ;

l'acide cyanhydrique ;

le sulfure et le tétrachlorure de carbone
et la chloropicrine.

Tous ces agents visent un traitement systématique et protecteur des locaux, dans un but de destruction et par suite de protection.

L'expérience a montré que pratiquement la constitution ligno-cellulosique du péricarpe du grain de blé sain suffit pour isoler l'albumen des souillures nocives.

C'est ainsi que des stocks de blé soumis après la guerre par le Service de l'Intendance à l'action protectrice de la chloropicrine, n'ont donné lieu à aucune critique au cours des recherches de contrôle [69].

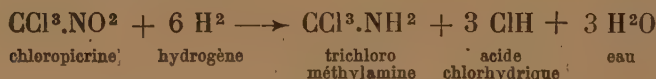
Rappelons que la chloropicrine, préconisée par M. le Professeur G. BERTRAND pour la destruction des insectes et même des rongeurs est un gaz de combat suffocant et lacrymogène.

On l'emploie à la dose de 15 à 20 grs. par mètre cube, en évitant toutefois le ruissellement; l'action étant prolongée pendant 24 à 48 heures.

Le gaz toxique est éliminé complètement par simple exposition à l'air.

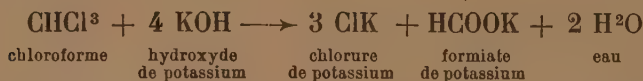
La recherche dans les lots de blé et les produits de la mouture est effectuée suivant deux procédés indiqués par le Pharmacien Colonel ROTHEA [69] à l'occasion des expériences précitées :

a) Une première réaction consiste à réduire la chloropicrine en milieu alcoolique par l'hydrogène naissant obtenu par action du fer sur l'acide acétique :



On caractérise l'acide chlorhydrique formé par action de l'azotate d'argent en milieu nitrique.

b) Un second procédé est basé sur une réaction analogue à celle qui fut utilisée par M. le Professeur NICLOUX pour doser des traces de chloroforme.



L'acide chlorhydrique formé est caractérisé à l'état de chlorure d'argent; l'acide nitreux par coloration bleue avec le sulfate de diphénylamine, coloration verte en présence d'antipyrine ou coloration rouge par le réactif de Griess.

Le procédé de dosage du chloroforme par la méthode de Nicloux permet le dosage de la chloropicrine.

En appliquant ces procédés F. ROTHEA n'a pu déceler aucune trace de chloropicrine ni dans les blés traités ni dans les produits de la mouture.

En ce qui concerne l'anhydride sulfureux, WARD ET HALDANE en 1906 ont attiré l'attention sur le fait que ce gaz est suscep-

tible, à haute dose, d'exercer une influence néfaste sur la panification [76].

Il ne nous semble pas, toutefois, que si un blé était soumis à une action violente et prolongée de ce gaz il puisse en résulter de gros inconvénients, étant donné les tolérances dont jouit l'anhydride sulfureux dans les opérations de mutage et de blocage par oxydation à l'état de sulfate, dans les vins blancs notamment.

Nous ne ferons que citer le tétrachlorure de carbone qui a été abandonné en raison des doses trop fortes qu'il fallait utiliser (200 grs. par mètre cube).

Quant au sulfure de carbone, l'expérience a montré depuis longtemps que son principal danger était son inflammabilité; mais étant donné qu'il n'altère ni la valeur germinative des blés, ni la valeur boulangère des farines il continue à être d'un usage courant [7]. L'odeur qui marque sa présence disparaît d'ailleurs après quelques heures d'exposition à l'air libre.

En terminant, il est indispensable d'attirer l'attention sur l'acide cyanhydrique utilisé surtout en Amérique et interdit en France.

On sait combien est redoutable le maniement des produits qui servent à le préparer.

L'expérience a montré que les graines et les produits alimentaires conservés avec ce gaz et qu'il est possible, de par leur nature, de soumettre à une ventilation suffisante, n'étaient pas nocifs [61].

L'odeur caractéristique de ce gaz et ses réactions classiques, très sensibles de détection ou de recherches, permettraient, en cas de doute, de déceler facilement le traitement chimique d'un blé par l'acide cyanhydrique.

B. — *Traitement du blé en vue de sa protection contre les moisissures et la fermentation* (Procédé R. LEGENDRE). — Un traitement chimique du blé, destiné à le protéger contre les moisissures et la fermentation a été mis au point pendant ces der-

nières années par le Dr R. LEGENDRE. Cet auteur est parti des considérations suivantes sur le mécanisme de l'altération des grains [51 ; 52].

Les grains portent tous, à leur surface, des bactéries et des spores qui proviennent du sol ; de plus, dans un tas de grains qu'on veut conserver, il y en a toujours un certain nombre qui sont cassés ; par suite, des cellules à diastases de la couche à aleurone et du germe sont mises à nu, ou même ouvertes ; des grains d'amidon, provenant surtout de la partie centrale friable de l'albumen, s'échappent et se répandent dans la masse.

Si le tas de grain est sec, le mal n'est pas grand ; mais si l'humidité vient à dépasser une certaine limite (15 % environ) l'humidité apparaît bientôt à la surface des grains et par son intermédiaire des particules d'amidon détachées des grains arrivent en contact avec les cellules à diastases. Il ne tarde pas à se former une certaine quantité de sucres fermentescibles si bien qu'au bout d'un certain temps la masse est devenue un milieu éminemment favorable au développement des bactéries et des moisissures.

La respiration du grain, par la chaleur qu'elle dégage, accélère les processus d'altération ; l'ensilage, qui consiste à maintenir les grains en atmosphère confinée, ralentit la respiration et empêche les grains de chauffer, à condition que ceux-ci soient suffisamment secs, mais de toute manière, si les grains sont humides ils fermentent et s'échauffent.

On a proposé un certain nombre de méthodes préventives :

La stérilisation par la chaleur détruit le pouvoir germinatif et altère les qualités de certains composants tels que les protides gluténogènes ; le prix du traitement est élevé.

La conservation par le froid est un procédé trop coûteux pour les masses énormes traitées.

La dessiccation partielle des grains, réalisée par pelletage, agitation, déplacements, ventilation est une opération toujours onéreuse, occasionnant une perte de poids et dont l'efficacité est relative.

L'addition d'antiseptiques est interdite : leur toxicité ne permet pas de les employer pour des produits destinés à l'alimentation.

La solution proposée par le D^r R. Legendre est la suivante : il s'agit non de détruire les micro-organismes, mais de supprimer leur nourriture, en empêchant la formation de sucres fermentescibles, c'est-à-dire en paralysant l'action des diastases amylolytiques. Cette action est maximum aux environs de $\text{pH} = 5$; elle diminue lorsqu'on s'éloigne de part et d'autre de ce degré d'acidité. Au $\text{pH} = 6$ de l'eau qui mouille les grains, l'action déjà ralentie est loin d'être arrêtée ; il faut pour arrêter toute action atteindre le $\text{pH} = 8$ où les moisissures ne peuvent plus se développer, non plus que beaucoup de bactéries du sol (1).

Les expériences de laboratoire entreprises par l'auteur confirmèrent ces vues théoriques, il suffit de provoquer dans un tas de grains humides une petite quantité d'alcalinité pour que ces grains se conservent, avec leur pouvoir germinatif et leurs qualités boulangères [54].

Ce procédé a déjà été utilisé industriellement sur une grande échelle (fourrages mélassés, issues, etc...)

Le produit employé est un mélange de sels alcalins et alcalino-terreux (2). L'analyse nous a donné la composition suivante :

	Quantités pondérales %
Oxyde de calcium	82
Carbonate de sodium.....	12
Silicate de fer et d'aluminium.....	5
Carbonate de magnésium.....	0,50
Phosphate neutre de calcium.....	0,50
Total	100,00

1. On peut également arrêter l'action diastasique en portant le pH à des valeurs nettement inférieures à 5. Mais du côté acide on atteint rapidement le degré où commence l'hydrolyse chimique.

2. Réalisé par l'auteur sous le nom de « Tutela ».

Ce mélange est incorporé aux grains à raison de 25 grs. environ par quintal ou de 30 grs. si le grain est humide ; le contact est réalisé soit par pelletage, soit au moyen d'appareils automatiques.

Le contrôle du mélange est facile à réaliser au moyen d'indicateurs colorés (phénol-phtaléine qui vire au rose violacé).

Aucun des produits employés n'est toxique ; d'autre part, les faibles quantités mises en jeu, par quintal de céréales, seraient absolument négligeables même dans le cas exceptionnel où une mouture serait effectuée sans nettoyage préalable du blé soumis à un tel traitement.

CHAPITRE II

SOUILLURES CHIMIQUES DU BLÉ

Le blé peut également être soumis à l'action de produits chimiques dans des circonstances exceptionnelles; en temps de guerre, par exemple, des stocks peuvent être exposés à l'action plus ou moins prolongée de gaz de combat.

Ce que nous savons des gaz fugaces nous permet dès maintenant d'envisager que des stocks de blé suspects de souillures de cette nature et bien ventilés ne seraient pas toxiques.

Ce que nous savons également de la chloropicrine pourrait être généralisé à l'*ypérite* (sulfure d'éthyle dichloré) et à la *lewisite* (chlorovinyl dichloro-arsine). Toutefois des essais de détection s'imposeront toujours par une mesure de la plus élémentaire prudence [49].

Pour l'*ypérite* on appliquera la réaction classique de GRIGNARD et RIVAT par l'iodure de sodium au tiers (laquelle donnera un précipité de thio-diglycol si elle est positive).

Pour la lewisite il s'impose d'effectuer une destruction de matière organique et une recherche secondaire d'arsenic. Dans les deux cas les essais de détection, sur lesquels nous n'avons pas à insister ici, ne devront pas être négligés ; la mise en évidence de l'hydrolyse en zone acide (constatée plus particulièrement aux points de souillures) sera déjà suffisante *a priori* pour faire toutes réserves concernant la mise en consommation des lots suspects.

* * *

Cette revue rapide des traitements chimiques du blé montre que ce n'est qu'à titre tout à fait exceptionnel qu'il y aurait lieu,

dans le cas d'une expertise de farine ou de pain, de rechercher l'origine des produits anormaux trouvés à l'analyse, dans un traitement chimique du blé.

Cette enquête par ailleurs serait particulièrement délicate de par la nécessité de préciser l'origine du stock de blé dont proviendrait la farine incriminée.

Même si cette preuve pouvait être faite il s'imposerait de mettre en relief si le traitement chimique a été fait par souillure directe sur le blé ou par suite de la désinfection des locaux.

DEUXIÈME PARTIE

Le traitement chimique des farines.

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

L'addition aux farines de produits chimiques est une pratique dont il est difficile de préciser l'origine ; toutes les poudres en effet sont exposées à être mélangées accidentellement, ou dans un but intéressé, à des produits divers pulvérulents (organiques ou minéraux, inertes, utiles ou nuisibles).

Depuis fort longtemps, en minoterie et surtout en boulangerie, on ajoute aux farines médiocres ou de conservation douteuse, de l'alun, du sulfate de cuivre et du borax. Il est bien connu dans les milieux professionnels que ces sels donnent plus de blancheur à la mie, favorisent la tenue du gluten et contribuent à augmenter le rendement par fixation d'eau, ce qui est trop souvent le but cherché.

Le talc, le kaolin, la craie, le plâtre sont souvent employés pour donner du poids [21].

On a signalé aussi le mélange aux farines, de fluosilicate de sodium [72] mais il semble bien que cette addition relativement facile à déceler a été accidentelle et que cette poudre blanche, à caractère toxique, fournie à peu de frais par l'industrie des superphosphates, ne présente qu'un intérêt documentaire sur lequel nous n'aurons pas à insister.

Ces traitements chimiques ne revêtent, en général qu'un caractère exceptionnel et il nous faut arriver au début du xx^e siècle pour voir préconiser des procédés appliqués systématiquement dans le but de *blanchir*, de produire une *maturation* plus rapide et *d'améliorer* le travail de la pâte.

Les premières pratiques de la chimie meunière eurent pour objet principal le blanchiment par décoloration de la matière grasse des farines, le public donnant sa préférence au pain blanc fait avec les farines supérieures peu colorées et exemptes de piqures et de rougeurs; le blanchiment présentait un intérêt commercial pour augmenter la valeur marchande des farines inférieures dites bises.

La décoloration des farines a été réalisée au début par contact avec de l'air chargé de gaz oxydants : mélange d'ozone et de peroxyde d'azote obtenu par voie électrique ou peroxyde d'azote seul obtenu par voie chimique, etc...

Le brevet pris en 1898 par E. FRICHOT [14], ancien meunier de Dreux, fut bientôt suivi de nombreuses variantes : ANDREWS (1901) [11], ALSOP (1903) [10], Turpin MERCIER (1904) [13], EYBERT (1905) [12], etc...

Les nombreux brevets concernant ces procédés, promettaient des avantages de plus en plus importants. Non seulement les techniques nouvelles déclaraient blanchir, mais également stériliser la farine, augmenter la valeur boulangère et par suite le rendement en pain.

Au cours des années 1904-1905, les groupements corporatifs intéressés (meuniers, boulangers, etc...) s'adressèrent à des chimistes spécialistes de ces questions pour savoir si le blanchiment des farines par les procédés proposés présentait réellement tous les avantages annoncés.

Les experts consultés : FLEURENT [33 ; 34 ; 35], BALLAND [5], ARPIN [2], COUTIER et DUCLERC [28], GRENIER [39 ; 40 ; 41], etc., conclurent que :

a) L'ozone et l'oxygène ozonisé ne blanchissent pas les farines (FLEURENT).

b) Le blanchiment par les procédés Frichot, Andrews, Alsop (utilisant soit l'ozone, soit le peroxyde d'azote, soit le mélange des deux) n'agit pas de façon sensible sur la composition chimique des farines. Ce sont surtout les matières grasses qui sont atteintes ; elles ne sont pas détruites mais décolorées (FLEURENT, BALLAND, COUTIER et DUCLERC, GRENIER.)

c) Les gaz employés n'agissent, ni sur les ferments, ni sur les germes qui peuvent exister normalement dans les farines (KATSER) [58].

d) Le travail des pâtes au cours de la panification ne donne lieu à aucune observation (ARPIN).

En résumé, de tous les avantages énoncés, il ne restait que la décoloration de la farine qui donnait un pain à mie blanche tirant sur le gris (couleur plâtre), peu appréciée par le consommateur français, qui préfère la couleur blanc crème.

Ces procédés de blanchiment ainsi sévèrement appréciés ne se répandirent pas en France, mais ils furent étudiés à l'étranger (Amérique, Angleterre et Allemagne notamment) [3].

Des résultats meilleurs furent obtenus avec le chlore (*procédé Simon de Manchester*) et le trichlorure d'azote (*procédé Agène*) ; dans ces deux cas on ne doit traiter que les farines secondes, c'est-à-dire un peu bises ; le mélange final de ces farines, même de mouture récente, présente une aptitude immédiate à la panification par maturation chimique, ce qui évite le stockage, et a surtout retenu l'attention par suite de son intérêt économique.

D'autre part les auteurs étrangers qui ont étudié ces questions (notamment BAKER et HULTON, HENDERSON, etc...) [32] pensèrent réaliser effectivement sous l'action du chlore la stérilisation complète des farines, c'est-à-dire la destruction des diastases utiles à la panification (groupe amylolytique) et nuisibles à la panification (protéolytiques et oxydantes, etc...) de façon à ne laisser agir dans le pétrin que celles fournies par la levure.

Ils pensèrent aussi réaliser du même coup la réaction vraie

favorable à la bonne levée de la pâte, c'est-à-dire une concentration en ions hydrogène voisine de 1×10^{-5} (soit d'après SOERENSEN : $\text{pH} = 5$) ; on en est ainsi arrivé à se préoccuper moins du blanchiment, qui passait au second plan, que de la maturation et de l'amélioration du travail de la pâte, d'intérêt primordial.

Aux anciens procédés de blanchiment basés sur l'emploi de gaz ou de vapeurs, se sont ajoutés des procédés basés sur l'emploi de « produits améliorants » mélangés à la farine soit à l'état de dissolution, soit à l'état de poudres, par des procédés mécaniques perfectionnés.

Le traitement des farines par ces différents procédés s'est vite répandu à l'étranger ; il a fait en France depuis quelques années l'objet d'essais, pratiqués en marge de la loi du 1^{er} août 1905 sur la répression des fraudes.

Rappelons que par circulaire du 7 mars 1931 le Ministre de l'Agriculture, après avis du Conseil Supérieur d'Hygiène et de l'Académie de Médecine, a rappelé les termes impératifs de l'arrêté du 15 avril 1912 qui interdit l'addition de produits chimiques dans les substances alimentaires [46].

Remarques. — Les principales raisons invoquées pour justifier en France l'emploi des procédés de traitement chimique des farines sont d'ordre économique et social.

Malgré les efforts des génétistes, la culture intensive des variétés de blé à grand rendement, poussées aux engrais chimiques sans fumures suffisantes, a eu pour conséquence une chute des protides gluténogènes des farines avec réduction notable de leur valeur boulangère ; le travail de la panification exige en effet une qualité du gluten qui est insuffisante dans ces farines : on dit que les pâtes relâchent.

Le perfectionnement des procédés de mouture exagère encore ce déséquilibre des farines par la chute de leurs deux éléments primordiaux au point de vue de la levée de la pâte et de la valeur nutritive : les protides gluténogènes et la minéralisation [20].

Aux inconvénients sérieux qui résultent du déséquilibre des farines pour la panification, on peut opposer plusieurs remèdes :

L'amélioration des blés indigènes, poursuivie par l'Office de sélection, a été considérée comme un remède à longue échéance ; mais, le blé étant taxé, le cultivateur s'intéresse peu à cette amélioration.

La fixation du taux d'extraction, entre des limites raisonnables assez étroites, est la solution adoptée par le service des vivres de l'Armée et de l'Assistance Publique : avec les farines intégrales utilisées, la panification s'opère normalement.

Mais ce retour aux saines pratiques du passé se heurte à des habitudes prises par les minotiers qui ont posé le dilemne : importation des blés exotiques ou nécessité d'employer des améliorants, conduisant dans ce second cas [21] :

1° A une consommation plus large de nos blés indigènes.

2° A un meilleur travail de panification et même :

3° A la suppression du travail de nuit, la durée des opérations étant notablement abrégée grâce à l'emploi des produits préconisés.

Nous n'avons pas à insister sur ces divers points de vue dont l'étude sortirait des limites normales de ce travail.

CHAPITRE DEUXIÈME

CLASSIFICATION ET DESCRIPTION DES PROCÉDÉS

Nous allons maintenant passer en revue les différents procédés employés pour le traitement des farines, leur but précis leurs conditions d'application, les produits étrangers qu'ils introduisent dans les farines, et qui pourront y être retrouvés dans une expertise.

Avant tout autre exposé, il est nécessaire d'établir une classification des procédés, en ne retenant que ceux qui, pendant ces dernières années, ont fait l'objet d'applications industrielles.

On pourrait baser une classification sur la nature physique variable des produits employés (gaz, liquides, poudres) qui correspond dans la pratique à une technique différente d'application.

Nous avons préféré adopter une classification basée sur le but à atteindre ; par suite nous étudierons successivement les procédés de blanchiment, de maturation chimique et d'amélioration du travail de la pâte [21].

Pratiquement, il n'est pas possible d'établir une démarcation absolue entre les procédés de blanchiment et de maturation. En effet, l'expérience a montré que les atténuations de teintes obtenues par les actions oxydantes qui sont à la base des procédés de blanchiment, sont accompagnées d'actions secondaires sur les principes immédiats des farines (glucides et protides en particulier) et sur la réaction vraie du milieu (pH) dans un sens favorable à la panification.

Notons à ce sujet qu'à la suite de l'avis défavorable du Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France (juillet 1927) [9] concernant le blanchiment, les procédés à base de gaz et vapeurs chlorés ont été présentés comme des procédés de maturation, réalisant secondairement le blanchiment [22].

I. — Procédés de blanchiment.

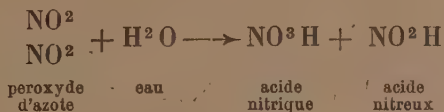
Le blanchiment consiste essentiellement à faire agir sur les farines des produits chimiques (gaz, vapeurs, poudres) dans le but de transformer en substances incolores ou de teintes très atténuées les particules colorées obtenues en fin de mouture, riches en carotène.

Le carotène est un hydrocarbure ($C^{40} H^{56}$) qui accompagne les matières grasses du blé; ce carbure non saturé peut fixer le tiers de son poids d'oxygène et former avec les halogènes (chlore, brome, iode) des dérivés incolores.

1° Une première série de procédés s'applique de préférence aux farines secondes et troisièmes dont la capacité de fixation croît avec la proportion des rougeurs. Nous avons vu que ces rougeurs proviennent de l'assise la plus interne de l'enveloppe du grain (assise protéique) riche en matières grasses colorées en jaune (et par suite en carotène).

Nous grouperons en quatre catégories les procédés actuellement utilisés :

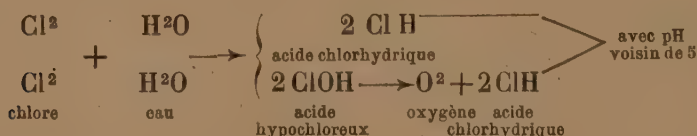
a) Procédés Stacey, Peroda, Dollinger, etc. (dérivés des procédés anciens Frichot, Alsop, Andrews) faisant appel au peroxyde d'azote (NO^2) et à l'ozone (O^3). L'atmosphère oxydante doit renfermer pratiquement entre 0 gr. 8 (400 cm^3) et 4 grs. (2 litres) de gaz oxydants par quintal de farine traitée, ou partie aliquote étendue ensuite au volume final.



Le blanc légèrement azuré obtenu a été nuisible à l'essor du blanchiment par l'électric-gaz, nom sous lequel on désigne parfois ces procédés.

Les traces d'acides nitreux et nitrique restant dans la farine pourront permettre la recherche de ce groupe de procédés.

b) Procédé Simon de Manchester au chlore (Cl^2). L'humidité de la farine joue un rôle important dans la réaction oxydante et l'effet tampon de maturation dû à l'acide chlorhydrique :

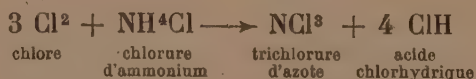


La dose oscille entre 1 et 5 litres de chlore (soit 3 grs. 17 à 15 gr. 85) pour 20 kgs. de farine seconde ou bise, que l'on mélange ensuite avec 80 kgs. de farine blanche, ce qui abaisse la teneur entre 3 grs. 17 et 15 grs. 85 par quintal, soit en chiffres arrondis de 32 à 160 milligrs. de chlore pour un kgr. de farine.

Le traitement des farines par le chlore gazeux tend depuis quelques années, sous le nom de procédé Dunlap, à réaliser tout à la fois le blanchiment des produits de mouture et leur stabilisation à un pH optimum, par un processus dit de maturation que nous étudierons plus loin.

Les procédés au chlore laissent dans les farines des traces d'acide hypochloreux qui permettent de les déceler.

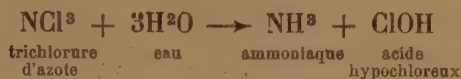
c) Procédé Agène au trichlorure d'azote (N Cl^3) obtenu par action du chlore sur une solution au 1/5 de chlorure d'ammonium :



Un dispositif d'air sous pression entraîne le trichlorure et le sépare de l'acide qui tombe à la partie inférieure [37].

La dose à employer oscille entre 1 et 10 grs. de trichlorure

d'azote par quintal de farine. Sous l'action de l'humidité, le chlorure d'azote donne de l'acide hypochloreux.



d) Procédés Wesener, Buhler, etc... à base de chlorure de nitrosyle, obtenu en chauffant dans un récipient clos du chlorate de potassium et de l'oxalate d'ammonium, avec entraînement du gaz par la vapeur d'eau et dédoublement en acide azoteux et acide chlorhydrique :



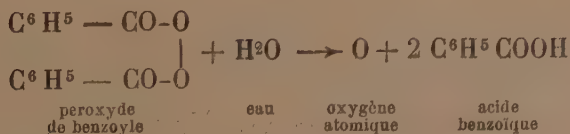
Le plus souvent le chlorure de nitrosyle est associé au chlore dans la proportion de 0,5 (NOCl) à 99,5 (de Cl²) dans les *procédés Golan* ou *Golo*, *Beta chlore*, etc. Les variations de température exercent une influence sur la dose optima à utiliser.

2° La seconde série est représentée par le *procédé Novadel* au peroxyde de benzoyle. Ce procédé s'applique à la farine panifiable dont on veut atténuer la coloration jaune trop accentuée. Le produit appelé Novadelox est un mélange de 25 % de peroxyde de benzoyle et de 75 % de phosphate bicalcique.

Le peroxyde de benzoyle est une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther ; ce corps délone par élévation de la température vers 103°.

Le produit est mélangé, à l'aide d'un appareil répartiteur, aux farines à blanchir ; l'action oxydante exige environ 3 jours. La dose moyenne est de 2 grs. 5 du produit actif par quintal de farine.

Au contact de l'humidité du milieu, de l'oxygène atomique est libéré :



Le carotène est oxydé en grande partie et il reste de l'acide benzoïque qui peut servir de témoin au traitement.

Ces procédés détruisent les principes vitaminiques, liés au carotène, dont ils modifient la composition ; d'autre part ils permettent de classer des produits de seconde zone, améliorés d'aspect seulement, comme des farines de meilleur choix, ce qui ouvre une porte à la fraude.

Le Conseil supérieur d'Hygiène Publique de France, comme nous l'avons vu, s'est prononcé contre le blanchiment des farines dans sa séance du 4 juillet 1927.

II. — Maturation chimique des farines.

La maturation optimum d'une farine peut être définie, d'après P. BRUÈRE [21], par l'aptitude à fournir le meilleur travail de la pâte et le rendement le plus élevé en pain.

L'expérience a montré depuis longtemps qu'il était nécessaire que les farines soient laissées au repos pendant un laps de temps compris entre 2 semaines et 2 mois environ, pour que ces conditions soient remplies.

On connaît mal la nature des transformations qui s'opèrent pendant cette maturation. Elles sont complexes et pour la plupart de nature diastasique : l'humidité, l'oxygène, l'élévation de température exercent une action accélératrice.

Il y a cependant une propriété de la farine dont on peut suivre facilement l'évolution pendant *la maturation naturelle (ou biologique)* : c'est la concentration en ions hydrogène (indice pH). P. BRUÈRE [17] a montré que le pH d'une farine récemment préparée, qui est voisin de 6, a une tendance naturelle à progresser vers la zone acide, sans toutefois dépasser 5.2. Fait important, ce processus s'accroît d'autant plus rapidement que le taux d'extraction est plus élevé, ce qui s'explique par l'intervention des diastases contenues dans la couche interne de l'enveloppe (assise protéique).

Le principal facteur paraît être au début le dédoublement

de la phytine (éther phosphorique de l'inosite) dont l'acide phosphorique, aliment de levure, tend à porter le pH entre 6 et 5.

Au stade suivant les acides aminés libérés par protéolyse exercent leur action, qui se complète à maturation dépassée, (vieillissement des farines) par un dédoublement des matières grasses, avec décoloration par oxydation des acides gras, accompagnée de rancidité.

La répercussion sur le gluten diminue notablement sa *capacité d'hydratation* qui est normalement de 66 p. 100, et peut tomber à 50 avec régression marquée de la valeur boulangère [21].

La maturation biologique est longue : elle nécessite un stockage.

Les procédés de blanchiment par les produits chlorés (notamment Simon, au chlore, et Agène, au trichlorure d'azote) ont la réputation de conduire au même résultat immédiatement ; nous avons vu que l'acide chlorhydrique libéré exerce une action sur les protéines du milieu, avec effet tampon, réalisant une stabilisation de la réaction vraie au voisinage de $\text{pH} = 5$.

On sait que cette concentration en ions hydrogène est utile à l'évolution des levures qui produisent la fermentation alcoolique, laquelle est à la base de la levée de la pâte ; c'est pourquoi les farines convenablement chlorées accusent une aptitude marquée à l'activité diastasique favorable à une bonne texture de la mie du pain et à une augmentation de volume [18].

La maturation biologique, plus progressive, est optimum pour une concentration en ions H moins accentuée ; à ce titre elle respecte mieux les exigences de la plasticité des pâtes, en vue de retenir le maximum de gaz carbonique dégagé pendant la fermentation panaire.

De plus, en se plaçant au point de vue valeur nutritive du pain, il apparaît que les farines maturées naturellement ont subi une prédigestion qui ne peut qu'être très favorable à l'assimilation maximum au cours de l'acte digestif, comparativement aux farines maturées chimiquement sur lesquelles l'action de la levure a été plus incomplète et surtout plus brutale.

Nous n'insisterons pas sur ce point qui semble n'avoir été qu'un prétexte à livrer sur le marché des farines dont le taux d'humidité est notablement supérieur à celui du blé mis en mouture, ce qui est anormal [20].

III. — Amélioration du travail de la pâte.

A. — Ainsi que l'a indiqué dans les travaux précités P. BRUÈRE, la maturation chimique des farines, en portant le pH au voisinage de 5 favorable à l'évolution des levures, abrège le stockage et évite par suite, une immobilisation de capitaux.

L'emploi des produits dits « améliorants » a surtout pour but de réduire les heures de travail et de corriger les imperfections du gluten, ou plus exactement les déficiences imputables à des causes multiples :

a) Blés indigènes à rendements trop élevés et déséquilibrés par des engrais artificiels exagérés, non compensés par des fumures organiques.

b) Grains récoltés trop humides, mal conservés et partiellement germés, avec répercussion sur les propriétés physico-chimiques du gluten dont la plasticité est diminuée.

c) Taux d'extraction ne renfermant pas l'intégralité de l'albumen, avec chute consécutive des protides gluténogènes et de la minéralisation naturelle favorable au processus de levée de la pâte, etc...

B. — Les produits préconisés comme améliorants comprennent généralement au moins un produit oxydant : bromate alcalin, persulfate et plus exceptionnellement perborate.

Ils s'utilisent, soit en solution aqueuse que l'on pulvérise dans les chambres où arrive la farine à améliorer, soit le plus souvent en *poudres, avec adjuvant de dilution* (phosphate de calcium, carbonate de magnésium, etc...) que l'on mélange à la farine à l'aide de doseurs-répartiteurs.

La dose de produit actif oxydant ne doit pas dépasser en général 5 grs. par quintal de farine.

PRINCIPAUX PRODUITS UTILISÉS EN MINOTERIE ET EN BOULANGERIE .
(P. BRUÈRE)°.

FORMULAIRE ANNEXE

Doses (D)
 pour 100 kgrs
 de farine
 (en grs.)

1° Produits pour minoterie				
1. Persulfate d'ammonium $S_2O_8(NH_4)_2$ ou Ampermon				5
2. Persulfate d'ammonium	70 %	} ou Porite.....		6
Phosphates bi et tricalciques	30 —			
3. Persulfate d'ammonium	50 %	} ou Multaglut.		10
Phosphate tricalcique	50 —			
4. Persulfate d'ammonium	25 %	} ou Salox		25
Sulfate d'ammonium	75 —			
5. Bromate de potassium BrO_3K				2
6. Bromate de potassium	85 %	} ou Elco II ..		2,3
Carbonate de magnésium	15 —			
7. Bromate de potassium	9 %	} ou Glutine b.		20
Persulfate de potassium	18 —			
Carbonate de magnésium	73 —			
8. Bromate de potassium	10 %	} ou Glutabase.		20
Persulfate de potassium	20 —			
Phosphate tricalcique	70 —			
9. Perborate de sodium BO_3Na (à 1 ou 4 H_2O) Elco I				0,50 à 1 gr.
10. Peroxyde de benzoyle.	$C_6H_5.CO - O$ $\quad \quad \quad I$ $C_6H_5.CO - O$	Acétozon ou Benzozon		2,5
11. Peroxyde de benzoyle	25 %	} ou Novadelox.		10
Phosphate bicalcique	75 —			

	Arkady N. (Nord) F. (Paris)				
	p. 100	p. 100	Lévusine p. 100		
Farine	40	47	30	Arkady.....	500 grs
Chlorure d'ammonium....	9,70	7,75	15	Rendement minimum	
— de sodium	25	25	15	de pain en plus.	5 Kgrs
Sulfate de calcium	25	20	20	Lévusine	800 grs
Phosphate de calcium ...	»	»	20	Rendement minimum	
Bromate de potassium ...	0 30	0,25 (0,10)	facultatif	de pain en plus.....	2 kgrs

NOTA. — Formules données à titre d'indication, certaines d'entre elles n'étant pas constantes ; tel un Arkady trouvé sans bromate, un Novadelox remplacé par du persulfate, etc.

3° Indications complémentaires (M. Mogos).

	(D)
Peroxyde d'azote	2 grs
Chlore	8 —
Sulfate de cuivre	5 —
Alun	50 —
Chlorure d'étain	50 —

Le procédé *Humphries* est le type des méthodes qui utilisent un liquide : il convient pour tous les produits solubles ou miscibles à l'eau (persulfates et bromates alcalins ainsi que les acides lactique, phosphorique (1), succinique, etc...)

Les poudres améliorantes s'emploient généralement en minoterie, mais elles ont été employées également par les boulangers qui, cependant, ne possèdent pas l'outillage perfectionné nécessaire à leur exacte répartition dans la farine.

C. — A côté des poudres améliorantes nous devons dire un mot d'une seconde catégorie de produits appelés *aliments de levure*, à base de plâtre, de sel ammoniac et de farine, avec ou sans addition de bromate (du type *Arkady*) ou de ces mêmes produits additionnés de phosphate de chaux et de chlorure de sodium (du type *Lévusine*) etc.

Ces produits sont surtout employés en boulangerie. Le plus clair de l'opération est la fixation supplémentaire d'eau dans le pain pour augmenter le rendement. (Plusieurs kgs en supplément par addition d'un sachet d'environ 0kg.600 du produit à 100 kgs de farine).

D. — Il y a lieu de signaler également, à titre documentaire les levains minéraux ou *levures chimiques*, (Baking-Powder) poudres destinées à réaliser une levée de la pâte sans fermentation ; ces produits sont très employés en Amérique, de même qu'en Angleterre et en Allemagne [30].

La consommation en France a été bornée jusqu'ici à la pâtisserie, commerciale et familiale.

Les critiques concernant l'emploi de ces produits, qui ne sont pas tous exempts de nocivité, ont fait l'objet de nombreux travaux : L. WEIL [77], G. SCHAEFFER, G. FONTÈS, CH. OBERLING, L. THIVOLLE, Mlle E. LE BRETON [70], M. le Pr A. LABAT [48], etc...

1. L'addition d'acide phosphorique officinal à l'eau servant à la panification a été autorisée en 1926 par les services sanitaires et scientifiques de la Répression des Fraudes pour annihiler l'action nuisible des ferments visqueux [27].

Rappelons que le principe de l'emploi des levains chimiques est un dégagement de gaz carbonique entre un composant acide et un carbonate alcalin ou alcalino-terreux et que ce dégagement est dû parfois à du gaz ammoniac.

Au composant acide on associe souvent un diluant, soit une fécule ou une farine de pommes de terre, de blé, d'orge, de riz, de maïs, de manioc, etc..., soit des poudres minérales telles que le carbonate de calcium (parfois même de la craie brute), le plâtre, le kaolin, etc. [77].

Parmi les composants acides, il faut citer :

a) Le bitartrate de potassium, les biphosphates et les monophosphates alcalins et alcalino-terreux, surtout de calcium, etc...

b) L'acide lactique absorbé par du plâtre et employé en remplacement de bitartrate de potassium, etc.

c) Pyrophosphate acide de sodium ($\text{Na}^2\text{H}^2\text{P}^2\text{O}^7$), etc...

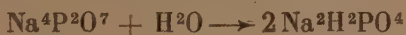
Parmi les carbonates on emploie surtout le carbonate et le bicarbonate de sodium ainsi que divers sels d'ammonium comme le bitartrate, le biphosphate, qui aident la pâte à lever, en laissant parfois des traces de gaz ammoniac après la cuisson.

L'emploi du phosphate d'aluminium a été sévèrement critiqué par les biologistes par suite de la formation dans l'estomac de chlorure d'aluminium, lequel a été signalé comme un facteur de stérilité [70].

D'après L. WEIL [78] le type européen actuel de Baking-Powder est un mélange de pyro-phosphate acide de sodium et de bicarbonate de sodium, en proportions rigoureusement équivalentes. La première réaction :



est aussitôt suivie d'une réaction secondaire :



à caractère partiellement alcalin.

Un autre inconvénient sérieux de ces levains minéraux réside encore dans l'humidité apportée par les constituants.

Nous ne pouvons mieux faire pour clore cette question que de reprendre les conclusions de L. WEIL [77] :

« Il faut exiger des levures chimiques un certain minimum
« de pouvoir levant, une absence totale de substances nocives
« et une absence relative d'impuretés ; enfin il faut interdire
« une alcalinité excessive.

« 1^o Les levures chimiques doivent dégager du gaz carbonique
« au contact de l'eau. La quantité de ce gaz doit être au moins
« de 3 grs. 5 pour un kilogramme de farine.

« 2^o L'emploi du carbonate de calcium comme composant
« alcalin n'est autorisé que dans les produits ne contenant pas
« d'autres sels de calcium.

« 3^o La teneur en acide sulfurique ne dépassera pas 0,10 %.

« 4^o L'excédent d'alcalinité ne dépassera pas 1 % calculé en
« bicarbonate de sodium.

« 5^o L'emploi des substances minérales comme simples
« diluants est interdit. »

Nous n'avons pas cru devoir indiquer de méthodes de recherches concernant les levains minéraux.

Ces analyses rentrent dans le cas habituel des essais de laboratoire, ainsi que nous l'avons noté plus loin dans nos tableaux de détection (v. p. 31).

CHAPITRE TROISIÈME

MODIFICATIONS DES PROPRIÉTÉS DES FARINES PAR LES TRAITEMENTS CHIMIQUES. — LEUR MÉCANISME

Dans tous les traitements des farines par produits chimiques, l'humidité de la farine joue un rôle important.

Nous avons vu que, sous l'action de l'eau, les différents gaz employés actuellement pour le blanchiment ou la maturation sont décomposés avec formation d'au moins un acide à caractère oxydant :



Ces gaz sont des chlorurants et des nitrosants.

Nous avons vu que le peroxyde de benzoyle, peu soluble dans l'eau, est décomposé catalytiquement d'une façon lente avec formation d'oxygène atomique actif et d'acide benzoïque.

C'est à ces actions d'oxydation de chloration ou de nitrosation qu'il faut attribuer le blanchiment des farines.

A. — Sur quels principes immédiats (glucides, protides, lipides) se porte surtout cette action ?

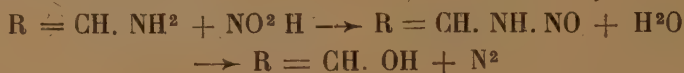
M. le Professeur JAVILLIER [44] a donné à ce point de vue d'intéressantes indications qu'il est nécessaire de rappeler :

Il est peu probable que l'amidon et d'une façon générale les glucides soient touchés, car ils sont en présence d'autres subs-

tances beaucoup plus aptes, comme nous allons le voir, à fixer les agents mis en jeu.

Dans les protides, au contraire, certains noyaux d'acides aminés à chaîne fermée (phénylamine, tyrosine, proline, etc..) se chlorent et se nitrent avec facilité.

L'acide nitreux réagit d'ailleurs avec les groupements N^+H_2 libres des peptides suivant la réaction classique :



Mais ce sont surtout les lipides qui vont subir des transformations importantes :

La matière grasse de la farine est une huile jaune à indice d'iode élevé ; elle renferme une forte proportion de glycérides d'acide gras non saturés qui fixent facilement les halogènes et l'oxygène. De plus, sous l'action du peroxyde d'azote ces composés s'isomérisent (transformation de l'oléine en elaidine) et donnent des dérivés d'addition.

La couleur de l'huile est due au carotène, carbure non saturé se rattachant à la série terpénique. Ce corps fixe avec une grande facilité l'oxygène et le chlore pour donner des dérivés incolores. Il peut aussi se nitrer et se nitroser.

C'est cette transformation du carotène par les agents chimiques, qui paraît constituer le mécanisme le plus important de la décoloration des farines, car la matière colorante des parties périphériques du grain de blé (attribuée à des traces de pigment tyrosinique) est peu modifiée par les réactifs oxydants.

Nous avons vu que les procédés de blanchiment par les gaz tels que le chlore, le chlorure de nitrosyle, etc., réalisent en même temps la maturation des farines.

Nous connaissons mal le mécanisme de cette action. Toutefois nous avons vu que la maturation naturelle s'accompagne d'une accentuation de la concentration en ions H^+ mesurée par un pH oscillant de 6 à 5,2.

Les réactions déjà données font ressortir que le traitement

des farines par les gaz, introduit de petites quantités d'acides minéraux forts qui peuvent jouer un rôle dans la maturation.

Certains procédés de maturation comportent d'ailleurs simplement l'addition de phosphate acide de calcium qui agit également comme aliment de levure.

Bien que le procédé de blanchiment par le peroxyde de benzoyle ne laisse pas d'acide minéral fort dans les farines, il se produit néanmoins une maturation à caractère plus progressif.

B. — Voyons maintenant quelles sont les modifications d'ordre biophysico-chimique apportées aux farines ainsi traitées :

D'une façon générale, toutes les recherches ont montré que ces modifications sont peu importantes : la plus apparente est la décoloration de l'extrait éthéré, c'est-à-dire de la partie lipidique ; c'est le but même qu'on se propose.

Le gluten est touché légèrement ; son taux d'hydratation, ses qualités élastiques varient quelque peu, ce qui n'a rien d'étonnant puisque ses propriétés sont liées au pH.

Les diastases sont atténuées.

Quant aux vitamines, on n'est pas exactement fixé sur leur sort au cours de la décoloration des farines.

On sait que, d'une façon générale les oxydants détruisent les vitamines.

Il semble résulter des expériences de M. JAVILLIER et de R. LECOQ [55] qu'elles sont détruites au moins partiellement par les agents de blanchiment employés.

En résumé la composition des farines n'est pas sensiblement modifiée par les traitements ci-dessus ; mais, fait important pour l'analyste, les farines traitées contiennent en petites quantités des substances normalement étrangères à leur composition : ce sont les décolorants employés ou les produits de leur décomposition (chlore sous forme de combinaisons organiques et aussi d'acide hypochloreux ; peroxyde d'azote sous forme de dérivés organiques nitrés et nitrosés, également sous forme d'acides nitrique et nitreux ; acide benzoïque, résultant de la décomposition du peroxyde de benzoyle.)

Ce sont ces traces de produits étrangers qui nous permettront de déceler les farines traitées, grâce à l'emploi de procédés suffisamment sensibles qui sont décrits dans la troisième partie de notre travail.

C. — Le mécanisme de l'action des produits employés comme améliorants est peu connu. Leur emploi trouve son origine dans des études systématiques faites en Amérique sur l'action de certains aliments des levures dans la fabrication du pain [36]

Ces produits améliorants seraient donc des adjuvants de la levure, ayant par conséquent une action sur la fermentation.

D'après A. KLING [59], si l'on cherche à déterminer avec l'extensimètre Chopin quel a été le résultat immédiat de l'incorporation des poudres dans la pâte, on constate que : « l'ad-
« dition des améliorants aux farines ne modifie pas les proprié-
« tés du pâton tant qu'il n'est pas mélangé avec le levain ou la
« levure et que ce n'est qu'à partir du moment où levain ou
« levure sont introduits dans la pâte que des différences se
« manifestent au profit des pâtons provenant de farines addi-
« tionnées d'améliorants ».

Il se peut que ces poudres oxydantes agissent, dans une certaine mesure, comme les gaz employés pour le blanchiment.

MM. ARPIN et KOHN-ABREST [4] ont vérifié que les farines additionnées de produits améliorants donnent des pâtes qui au pétrissage se tiennent mieux que les pâtes de farines non traitées.

Mentionnons en outre un résultat important du traitement : la fixation supplémentaire d'une certaine quantité d'eau dans le pain.

Bien que les quantités de produits améliorants ajoutés aux farines soient faibles (5 grs. au maximum de produit actif par quintal), nous verrons qu'il est cependant possible de les déceler.

CHAPITRE QUATRIÈME

CRITIQUE DES PROCÉDÉS DE TRAITEMENT CHIMIQUE DES FARINES, AU POINT DE VUE PRIMORDIAL DE L'HYGIÈNE [16; 20].

I. — Lorsqu'on réfléchit aux divers traitements chimiques dont l'ensemble constitue la « chimie meunière » on cherche vainement l'intérêt du consommateur. Le préjugé du pain extra-blanc, est une forme erronée du progrès et du bien-être, que les hygiénistes doivent se faire un devoir de détruire. Une maturation rapide profite uniquement au meunier ; elle permet d'ailleurs une fixation d'eau anormale dans la farine. Quant à l'addition aux farines de produits « améliorants », elle permet surtout de suppléer à une technique déficiente, trop souvent confiée à un ouvrier qui connaît mal son métier. L'argument de vouloir offrir un pain plus développé, mais aussi plus hydraté, n'est qu'un trompe-l'œil.

L'homme vit de ce qu'il digère et non pas d'une façon absolue de ce qu'il ingère, or nous perdons trop souvent de vue que le pain doit être mis en contact avec la salive pour subir dans la bouche une prédigestion nécessaire pour isoler le gluten, préparer son contact avec le suc gastrique et solubiliser certains éléments minéraux ainsi que l'a montré L. VAUDIN [74].

L'emploi des traitements chimiques favorise la fabrication des farines de plus en plus déséquilibrées au point de vue teneur en gluten et en sels minéraux, conséquence déplorable pour l'alimentation rationnelle des collectivités.

Enfin la chimie meunière lèse les intérêts supérieurs de l'hygiène.

Rappelons les manifestations cutanées [66] et les radiodermes par photo-sensibilisation d'origine alimentaire, les accidents nerveux à retardement des légumino-toxi-infections, ainsi que les modifications de la formule sanguine que peuvent causer des farines secondes, blanchies et maturées par des produits chlorés.

Les légitimes intérêts de l'agriculture, de la minoterie et de la boulangerie sont parfaitement conciliables par le retour aux saines pratiques du passé, très adaptables à l'outillage moderne.

Dans le Service des Vivres de l'Armée et de l'Assistance Publique, où les farines intégrales utilisées renferment la totalité de l'albumen, la panification s'opère normalement, sans blés exotiques ni traitements chimiques. D'autre part, l'amidon n'étant pas en grand excès, le pain de bonne cuisson renferme 36 % d'eau en moyenne [20].

Amélioration des variétés de blés indigènes par sélection et coupages raisonnés de nos blés indigènes suivant les conseils de M. Schribaux [71] ; *réglementation* du taux d'extraction des moutures, telle est la solution logique de ce problème d'hygiène, par une fabrication de pain à l'abri de toutes observations.

II. — D'autres critiques sont également à rappeler et à mettre en relief :

a) Difficulté à la minoterie d'assurer, avec une garantie suffisante, la répartition à faible dose des produits chimiques dans la farine (il peut y avoir accumulation dans certaines parties des appareils suivie d'un départ brusque, etc...);

b) Possibilité toujours à craindre en boulangerie d'additions secondaires, pouvant donner lieu à des incompatibilités avec les produits ajoutés au moulin et vendus dans les deux cas sous des noms de guerre parfois très différents pour des produits similaires (v. p. 37) ;

c) Nocivité à redouter, à échéance parfois lointaine, d'autant

plus grave que le pain figure pour une part importante dans notre ration quotidienne.

L'expérimentation physiologique laisse toujours des inconnues de l'animal à l'homme [23].

d) Fixation supplémentaire d'eau dans la mie du pain, nuisible à la digestibilité en raison de la mastication insuffisante du pain frais (qui se met en boule) et du pain qui s'est desséché (en devenant rigide et insipide), sans fournir le pain rassis qui jouait autrefois un rôle important en diététique et auquel il s'impose de revenir.

III. — A la suite des essais effectués depuis 1923, en marge de la loi du 1^{er} août 1909, les procédés de chimie meunière que nous avons étudié, ont trouvé en France un certain nombre de défenseurs qui leur reconnurent des avantages d'ordre économique et social. Ils ont trouvé également des adversaires en la personne des *hygiénistes* se plaçant au point de vue primordial de la Santé Publique.

Le Ministre de l'Agriculture fut saisi de demandes tendant à ce que ces pratiques de chimie meunière, autorisées dans un certain nombre de pays étrangers, soient également autorisées en France.

Le Ministre du Travail, de l'Hygiène, de l'Assistance et de la Prévoyance Sociales demanda au Conseil Supérieur d'examen la question du point de vue de l'Hygiène.

Les différents organismes compétents, les chimistes spécialisés furent consultés. Les opinions les plus diverses furent confrontées en deux séances, où furent entendus les représentants les plus qualifiés des différents groupements [25]

Cette controverse eut son épilogue à l'Académie de Médecine où le traitement chimique des farines fut condamné à la suite du rapport présenté par le Pr. MARCHOUX [26] dans les termes suivants :

1^o «L'Académie, ne voyant aucune raison de modifier sa

« doctrine, condamne en bloc tous les traitements chimiques plus
« ou moins justifiés de la matière alimentaire ».

2° Elle considère que l'expérience ne peut jamais être assez
« prolongée pour permettre de juger de l'innocuité qu'est sus-
« ceptible de présenter l'emploi des substances dites amélio-
« rantes, dans un aliment de consommation quotidienne, tel
« que le pain. L'action nocive de ces produits peut ne se révélé-
« r que tardivement quand les accidents dont ils sont respon-
« sables sont devenus irrémédiables.

« En conséquence, elle se prononce nettement contre l'addi-
« tion à la farine, de substances destinées au blanchiment ou
« de produits dits améliorants. »

Il n'est pas inutile de souligner que dans sa sagesse prudente
la docte Assemblée a suivi en tous points les conseils expéri-
mentés de M. Le Professeur CAZENEUVE [26] qui déclarait dès le
23 décembre 1930 à la suite de la communication de P. BRUÈRE
sur le traitement chimique des farines :

« Vu l'ignorance du public en matière d'hygiène, vu égale-
« ment l'influence des intérêts économiques qui pèsent de tout
« leur poids pour entraver toute réglementation sévère de
« caractère hygiénique, la condamnation radicale et sans appel
« est la seule politique d'hygiène à suivre pour protéger le pain,
« cet aliment fondamental de la population. »

TROISIEME PARTIE

Méthodes générales de détection et de recherche.

Il nous paraît nécessaire, avant tout exposé, de préciser que l'on doit, à notre avis, réserver le terme de *détection* à des essais susceptibles d'être effectués en série et rentrant le plus souvent dans la catégorie des essais sommaires.

Il reste entendu, au contraire, que le terme *recherche* nous paraît plutôt devoir s'appliquer aux opérations de laboratoire le plus souvent délicates et pour lesquelles la précision au point de vue qualitatif et quantitatif est poussée, s'il y a lieu, jusqu'à son extrême limite. C'est dans ces conditions que nous avons établi deux séries de tableaux, le premier applicable aux produits de la chimie meunière, susceptibles d'être saisis au cours d'opérations de surveillance, le second concernant les farines, pâtes et pains [17].

L'expérience nous a d'ailleurs montré que cette méthode de travail était nécessaire, sinon indispensable, lorsque l'on doit examiner toute une série de poudres dites améliorantes ou de farines, pâtes et pains susceptibles d'avoir subi des traitements chimiques.

Nous n'avons pas cru devoir insister sur ce qui a trait aux produits de la chimie meunière, leur recherche n'étant qu'un problème de chimie analytique ordinaire.

Il n'en est pas de même en ce qui concerne les farines, pâtes et pains pour lesquels nous nous sommes particulièrement attachés:

1° A choisir les méthodes qui nous ont paru les plus précises et les plus sûres;

2° A déterminer, dans chaque cas, les limites de sensibilité ;

3° A étudier la persistance des réactions qui permettent de déceler les traitements chimiques, laquelle est liée à la stabilité des produits chimiques susceptibles d'avoir été employés.

Avant d'exposer en deux groupes bien distincts les traitements chimiques à caractère oxydant et ceux qui ne rentrent pas dans cette catégorie, il nous a semblé utile de réunir en deux tableaux les essais sommaires qu'il peut y avoir intérêt à pratiquer dans le cas d'une expertise :

1° Sur les produits chimiques utilisés en poudres, dans la chimie meunière.

2° Sur les farines, les pâtes et les pains suspects de traitements chimiques.

Remarques relatives à la limite de sensibilité des réactifs dans les farines, pâtes et pains.

En vue d'obtenir des résultats comparatifs dans les essais qui font l'objet des chapitres suivants, nous avons représenté sous la lettre **L** la **limite de sensibilité** vis-à-vis de chaque réactif utilisé, dans des conditions précises d'expérimentation.

La lettre **D** est la quantité moyenne en grammes généralement utilisée pour 100 kgrs de farine traitée chimiquement. Nous l'avons indiquée au tableau de la page 37.

Pratiquement, 3 cas sont susceptibles de se présenter :

$$L = D; \quad L = n \times D \quad \text{et} \quad L = \frac{D}{n}$$

C'est-à-dire que le réactif et la méthode utilisée sont sensibles, dans le délai indiqué, pour une dose de produits correspondant aux quantités moyennes habituellement employées, ou pour des doses n fois plus fortes ou n fois plus faibles.

Essais rapides de détection en série (P. Bruère et M. Mogos) [24].

Ces recherches sont de deux ordres : les unes sont à effectuer sur les poudres présentées ou saisies sous les noms d'« amendements » des farines ou « d'aliments de levure », les autres sur les farines suspectes de traitements chimiques et qu'il pourra y avoir lieu d'étendre aux pâtes et aux pains.

TABLEAU I. — *Poudres améliorantes et aliments de levure :*

NOTA. — En raison de la multiplicité des formules et de leur variation de composition, ce tableau a été limité aux produits qui figurent à la nomenclature précitée (v. p. 37).			Noms commerciaux
Coloration jaune	Une nouvelle prise d'essai, traitée par 1 ou 2 gouttes solution alcoolique	Persulfate	d'ammonium seul (dégage NH_3 par NaOH) Sulfate d'ammonium ;
	Benzidine $\frac{1}{100}$		associé à Phosphate de calcium (c)
	Coloration bleue parfois intense (a)		associé à Phosphate de calcium, Bromate et (b) Carbonate de magnésium
Traiter environ un dégr. de la poudre à identifier par 1 ou 2 gouttes de solution aqueuse Iodure potassium au $\frac{1}{10}$	Coloration à nouvelle prise d'essai ajouter Teinture de Curcuma	coloration rouge brunâtre :	Elco I
	Rien	Bromate seul ou associé à carb. magnésium	Elco II
ajouter acide sulfurique au $\frac{1}{10}$		Sulfate calcium, chlorure de sodium ou d'ammonium parfois un peu de bromate	Aliments de levure type Arkady Levusine, etc.
	Rien →	Poudres non oxydantes, inertes.	
		Une effervescence ferait soupçonner une levure chimique avec carbonate.	

NOTA. — (a) Le peroxyde de benzoyle seul ou associé au phosphate de calcium se colore en bleu avec la benzidine. Le produit chauffé dans un tube avec acide sulfurique et alcool méthylique développe l'odeur caractéristique du benzoate de méthyle. D'autre part, le produit chauffé au B. M. pendant quelques minutes dans un verre de montre avec iode de potassium au dixième donne une coloration jaune foncé ; ce résultat est obtenu à froid avec les persulfates et les perborates.

(b) Compléter la recherche par la coloration violette fournie par la méthode Denigès-Chelle modifiée par Damiens (1).

(c) Caractériser le phosphate à froid par le précipité jaune fourni par le réactif nitro-sulfo-molybdique de Denigès.

(1) A. DAMIENS. — Sur le brome existant normalement dans les tissus animaux (Bull. Sc. Pharm., 1921, p. 37).

I. — Produits à caractère oxydant.

CHAPITRE PREMIER

DÉTECTION DU TRAITEMENT PAR LE PEROXYDE D'AZOTE DANS LES FARINES, PATES ET PAINS LIMITES DE SENSIBILITÉ. STABILITÉ.

Nous avons déjà vu comment le peroxyde d'azote se comporte en présence des divers éléments de la farine :

a) D'une part, sous l'influence de l'humidité, toujours présente dans la farine, il donne des acides nitreux et nitrique ;

b) D'autre part, ce même gaz est susceptible de réagir sur certains composés organiques de la farine pour donner des dérivés nitrés ou nitrosés (v. p. 32 et 42).

Dans l'essai de détection effectué au moyen d'iodure de potassium (voir tableau II), les *acides nitreux et nitrique* libèrent l'iode de l'iodure ; nous verrons d'ailleurs qu'on peut utiliser d'autres réactions de détection dont certaines sont plus spécifiques que la réaction à l'iodure.

1^o Emploi d'une solution aqueuse d'iodure de potassium au 1/10.

A. Essai sur les farines. — L'essai est effectué en déposant un micro-Pekar (1) sec 1 à 2 gouttes de solution d'iodure de

1. *Micro-Pekar* Opération à effectuer sur une plaquette en porcelaine,

potassium au 1/10, puis 1 à 2 gouttes d'acide sulfurique au 1/10.

Avec la farine normale la réaction est négative.

Avec la farine traitée au peroxyde d'azote, la coloration varie suivant la concentration du jaune clair ou brun.

Pour une concentration de 2 p. 1.000 la coloration obtenue est franchement brune ; elle est jaune foncé de plus en plus clair jusqu'à une concentration de 1 p. 100.000. Pour des doses plus faibles, la réaction est douteuse ou négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité nous paraît par suite ne pas devoir être supérieure à 1 p. 100.000, soit $L = \frac{D}{2}$.

STABILITÉ. — La réaction est douteuse après 6 semaines et négative après 7 à 8 semaines dans l'essai à l'iodure de potassium et acide sulfurique au 1/10 sur micro-Pekar sec.

N. B. — Nous verrons plus loin, qu'après le même délai, les réactions du chlore, des bromates, du sulfate de cuivre et du chlorure d'étain dans les farines, restent positives.

B. Essai sur les farines délayées dans l'eau. — Les farines délayées dans l'eau donnent des réactions négatives pour toutes les concentrations en NO^2 envisagées ci-dessus.

C. Essai sur les pâtes. — La pâte est additionnée de 2 à 3 gouttes d'iodure de potassium au 1/10, puis de 1 à 2 gouttes d'acide sulfurique au 1/10.

Pour une concentration de 2 p. 100.000 les réactions, après pétrissage seul, ou après pétrissage et fermentation, sont négatives.

avec alvéoles dans lesquelles on comprime les farines à examiner, à l'aide d'une petite spatule en bois lisse.

On procède ensuite à sec, ou après immersion dans l'eau distillée, aux touches colorimétriques ou réactionnelles, susceptibles de déceler les traitements chimiques des farines.

D. Essai sur les pains. — La détection a été effectuée soit sur des bouillies obtenues avec de la mie, soit sur des tranches de pain frais et rassis ; dans tous les cas la réaction a été négative.

2^o Emploi du réactif de Tromsdorff
(coloration bleue avec NO^2).

Le réactif de Tromsdorff se prépare en portant à l'ébullition jusqu'à limpidité parfaite, en maintenant le volume initial :

Poudre d'amidon.....	5 gr.
Chlorure de zinc.....	20 —
Eau distillée.....	10 cmc.

Après refroidissement mélanger avec une solution :

Iodure de zinc.....	0 gr. 20
Eau distillée.....	100 cmc.

Filtrer et conserver à l'abri de la lumière.

Le réactif de Tromsdorff donne des résultats qui sont du même ordre que ceux obtenus avec l'iodure de potassium.

Sur micro-Pekar sec on ajoute 1 à 2 gouttes de réactif et on attend que la masse soit bien imbibée.

Avec la farine normale, pas de coloration.

Avec la farine traitée, on obtient une coloration bleu-violacé plus ou moins accentuée.

Pour des concentrations de 2 p. 1.000 à 2 p. 10.000, la coloration est nette et s'étend à toute la masse.

Pour des concentrations plus faibles (2 p. 20.000 à 2 p. 50.000 on n'obtient plus que des piqûres bleu-violacées. Enfin à une dose encore plus réduite la réaction devient douteuse ou négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité nous paraît donc par suite ne pas devoir dépasser 1 p. 25.000, soit $L = 2 D$.

3^o Emploi de la solution alcoolique à 1 p. 100 de benzidine.

Des résultats comparables aux précédents ont été obtenus par nous au moyen de la solution alcoolique de benzidine à 1 % et acide acétique [68].

Sur micro-Pekar sec on dépose une ou deux gouttes de la solution de benzidine puis 1 ou 2 gouttes d'acide acétique.

Pour des concentrations variant de 2 p. 1000 à 2 p. 50.000 on obtient une coloration rose de plus en plus faible.

Au delà, la réaction est suspecte ou négative, ...

Dans les mêmes conditions, la farine normale ne donne lieu à aucune coloration.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc sensiblement la même que dans le cas précédent, c'est-à-dire 1 p. 25.000, soit $L = 2 D$.

40. Emploi du réactif de Griess (coloration rose avec NO^2).

Le réactif de Griess se prépare en mélangeant au moment de l'emploi, parties égales de deux solutions obtenues de la façon suivante [31] :

SOLUTION N° 1. — Dissoudre 0 gr. 50 d'acide sulfanilique dans 150 cmc. d'acide acétique au dixième.

SOLUTION N° 2. -- Faire bouillir 0 gr. 10 de naphtylamine α solide avec 20 cmc, d'eau distillée, séparer la solution incolore du résidu bleu-violacé et y ajouter 150 cmc. d'acide acétique au dixième.

A. Essai sur les farines. — Sur micro-Pekar sec ou humide on dépose 1 ou 2 gouttes de solution n° 1, puis la même quantité de solution n° 2.

Avec une farine au peroxyde d'azote 2 p. 100.000 la masse est immédiatement colorée en rose, passant au rouge après 5 à 10 minutes.

Dans les mêmes conditions la farine normale ne donne qu'une coloration rose après 5 à 10 minutes.

En raison de la sensibilité du réactif, nous conseillerons de faire toujours l'examen en présence de farine normale témoin.

E. ARBENTZ [1] conclue dans le même sens.

A. KLING [60] note : « Qu'au cours de leur conservation, il arrive fréquemment que les farines non traitées absorbent spontanément des vapeurs nitreuses pouvant exister accidentellement dans l'air et que le chimiste doit, déjà dans ce cas relativement simple, se montrer des plus réservés quant à l'interprétation des résultats positifs qu'il aurait pu recueillir en utilisant les deux réactions de Griess et de Fleurent ».

B. Essai sur les pâtes. — La pâte est additionnée de 1 à 2 gouttes de solution N° 1, puis la même quantité de solution N° 2.

Les résultats après pétrissage seul, ou après pétrissage et fermentation, sont parallèles à ceux des farines.

C. Essai sur les pains. — Un gramme de mie de pain, séchée et pulvérisée est traité dans un tube à essai par 10 cmc. d'eau et 2 gouttes de solution N° 1 et 2 gouttes de solution N° 2. On chauffe vers 70° et on regarde la couleur du liquide qui est très faiblement coloré en rose avec le pain normal et en rose très net avec le pain peroxyde d'azote.

La réaction ne doit pas être différée. En effet, au bout de quelques heures de macération aqueuse, le pain normal peut donner une réaction positive.

Emploi de la réaction de Fleurent [34].

Une prise d'essai de 50 gr. de farine est traitée par le benzène, de façon à en extraire les matières grasses : le solvant est évaporé à basse température, l'huile résiduelle est dissoute dans 3 cmc. d'alcool amylique. La solution transvasée dans un tube à essais est additionnée de 1 cmc. de potasse alcoolique récente au centième.

Dans le cas d'une farine normale la coloration jaune de l'huile n'est pas altérée par addition de potasse alcoolique.

Mais si la farine a été blanchie au peroxyde d'azote, la couleur passe au rouge orangé d'autant plus foncé que la farine a fixé le peroxyde d'azote en quantité plus grande (1).

A une concentration de 2 p. 100.000 de NO^2 dans la farine, la réaction est intense; elle s'atténue pour des concentrations inférieures : à 1 p. 100.000 elle devient faiblement positive. Au delà elle est négative ou douteuse.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité de la méthode est donc voisine de 1 p. 100.000, soit $L = \frac{D}{2}$.

NOTA. — Pour le pain qui provient de farine à 2 p. 100.000 (dose normale d'utilisation), l'examen a été négatif.

1. Ce changement de couleur paraît devoir être attribué à la nitration des corps solubles dans l'alcool amylique [63].

CHAPITRE II

DÉTECTION DU TRAITEMENT PAR LE CHLORE DANS LES FARINES, PÂTES ET PAINS.

LIMITES DE SENSIBILITÉ. STABILITÉ.

En étudiant, dans un chapitre précédent, le mécanisme de l'action du chlore sur la farine, nous avons vu que d'une part, le chlore réagit sur l'humidité de la farine pour donner les acides chlorhydrique et hypochloreux (v. p. 32 et 41) et que

d'autre part, il se fixe sur des composés organiques non saturés tels que le carotène pour donner des dérivés d'addition. C'est l'acide hypochloreux qui, *dans l'essai de détection*, provoque avec l'iodure de potassium une coloration brunâtre par libération d'iode ; nous allons voir que cette réaction, suffisamment sensible pour la pâte faite avec cette farine, est négative sur le pain ; on sait par ailleurs que c'est une réaction peu spécifique.

Mais la présence dans les farines chlorées et dans les pâtes et pains qui en dérivent, des dérivés chlorés organiques en quantités dosables, nous permettra dans tous les cas la *recherche* du traitement au chlore par une réaction nette et spécifique.

En effet, si on traite à l'éther les produits à examiner, les dérivés chlorés organiques passent dans l'extrait éthéré ; après saponification de cet extrait (généralement décoloré) et calcination, le chlore peut être dosé : les chiffres trouvés dans le cas des farines traitées au chlore ou des pains faits avec ces farines sont très nettement supérieurs à ceux qu'on trouve par la même méthode, dans le cas de farines ou de pains normaux.

1^o Emploi d'une solution aqueuse d'iodure de potassium au 1/10.

A. Essai sur les farines. — Nous avons effectué les essais sur micro-Pekar sec en ajoutant 1 à 2 gouttes d'iodure de potassium au 1/10. La farine normale ne donne lieu dans ces conditions à aucune coloration.

Avec la farine chlorée et pour des concentrations en chlore allant de 16 p. 10.000 à 16 p. 100.000 la masse est colorée en noir ; avec des doses plus faibles (16 p. 200.000 à 16 p. 1.000.000) on obtient un piquetage jaune-brun. Avec des doses encore plus faibles, les points deviennent de plus en plus rares et de moins en moins foncés ; pour une dose de 16 p. 1.600.000 (1 p. 100.000) il faut rechercher au microscope les points douteux.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc voisine de 16 p. 1.600.000 ou 1 p. 100.000 soit $L = \frac{D}{8}$.

STABILITÉ. — Après 6 et 8 semaines, la limite de sensibilité est environ la même.

B. Essai sur les pâtes. — La pâte est additionnée de 2 à 3 gouttes d'iodure de potassium au 1/10. Avec des pâtes provenant de farines chlorées à 16 p. 100.000 la réaction est positive.

Avec des doses de chlore plus faibles, il devient difficile de faire la différence entre ces pâtes et des pâtes normales. Les points bruns sont dispersés et on peut très bien les confondre avec les piqûres de la farine normale.

Les résultats sont les mêmes après pétrissage seul, ou après pétrissage et fermentation.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est alors 16 p. 100.000 soit $L = 2 D$.

C. Essai sur les pains. — La recherche a été effectuée soit

sur des bouillies faites avec de la mie soit sur des tranches de pain frais ou rassis.

Elle a été négative pour toutes les concentrations en chlore dans la farine qui ont été envisagées dans les essais précédents.

En dehors de l'iodure de potassium, nous avons essayé, en vue de la détection du traitement en chlore, l'action directe sur les farines ou sur les pâtes d'un certain nombre d'autres réactifs plus ou moins spécifiques du chlore ou de l'acide hypochloreux : fuchsine, sulfate d'indigo, etc...

Aucun de ces réactifs ne nous a donné de résultats positifs.

2^e Essai sur l'extrait éthéré de farine ou de pain. Emploi de l'oxyde de cuivre.

Le chlore, et d'une façon générale les composés halogénés mélangés avec de l'oxyde de cuivre et portés dans la flamme d'un bec Bunsen lui communiquent une coloration verte par suite de la combinaison du cuivre avec les halogènes.

Nous avons appliqué cette réaction à la recherche du chlore dans l'extrait éthéré de farine ou de pain.

A. Essais sur les farines. — Une prise d'essai de 10 grs. de farine est épuisée par environ 30 cmc. d'éther ; la solution d'épuisement est évaporée à la température ordinaire. La matière grasse ainsi obtenue est mélangée, sur une petite plaque de porcelaine, avec un peu d'oxyde de cuivre. Le mélange obtenu est alors placé à la lumière diffuse dans la flamme d'un bec de gaz. L'oxygène se dégage et oxyde la substance ; le cuivre se combine avec le chlore en donnant du chlorure cuivrique $\text{Cl}^2 \text{Cu}$, combinaison volatile qui colore la flamme en vert.

Avec la farine normale on n'obtient aucune coloration de la flamme.

Avec une farine chlorée à 16 p. 100.000 la coloration est très prononcée et persiste quelques minutes. Avec une farine chlo-

rée à 1,6 p. 100.000, la coloration verte, très faible, ne persiste plus que quelques secondes.

Au delà, la réaction est douteuse ou négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité peut donc être fixée aux environs de 16 p. 1000.000 ou 1,6 p. 100.000, soit $L = \frac{D}{5}$.

STABILITÉ. — Cette limite reste la même après 8 semaines.

B. Essai sur les pains. — On opère sur le pain (mie séchée et pulvérisée) comme sur la farine.

Il est préférable de porter le mélange de matière grasse et d'oxyde de cuivre dans la flamme au moyen d'un fil de platine.

Pour une concentration de 16 p. 100.000 de chlore dans la farine, la coloration verte de la flamme persiste quelques secondes.

Pour une concentration de 7 p. 100.000 on aperçoit encore une coloration qui persiste 1 à 2 secondes.

Pour une concentration plus faible du chlore dans la farine, la réaction est négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc voisine de 7 p. 100 000.

Le pain de farine normale, traité dans les mêmes conditions ne donne lieu à aucune coloration.

3^e Recherche du chlore dans l'extractif éthéré.

Dosage du chlore dans les matières grasses obtenues à partir de farine ou de pain chlorés et comparaison avec les résultats obtenus à partir de farine ou de pain normaux.

La simple recherche du chlore dans l'extract éthéré de farine ou de pain, effectuée au moyen de l'azotate d'argent, ne permet pas de distinguer la farine chlorée de la farine normale ;

c'est ainsi qu'à partir de 20 grs. de farine normale, nous avons obtenu sur l'extrait éthéré, un précipité très net.

Même avec une prise d'essai de 5 grs. on obtient un louche, il est vrai, à peine perceptible ; aussi, nous avons pensé, qu'il était nécessaire de procéder à un dosage pour distinguer sans hésitation les farines normales des farines chlorées.

MODE OPÉRATOIRE. — Une prise d'essai de 50 grs. de farine ou de pain (mie séchée et pulvérisée), est épuisée à l'éther ; l'extrait éthéré est saponifié par une solution alcoolique N/1 de KOH, exempte de chlore. Le produit de la saponification est évaporé à sec et calciné à basse température pendant 1 à 2 heures suivant la quantité de potasse ajoutée.

Les cendres sont reprises par l'eau distillée chaude ; la solution obtenue est filtrée ; le filtrat acidulé par l'acide nitrique est précipité par l'azotate d'argent N/50 employé en excès connu (15 cmc.) ; on chauffe au bain-marie pendant 15 minutes, on filtre et dans la solution refroidie on titre l'excès d'azotate d'argent suivant la méthode de Charpentier-Volhard avec du sulfocyanure d'ammonium N/50 en présence d'alun de fer au 1/10.

Nous avons employé pour effectuer notre titrage une burette divisée en vingtième de centimètres cubes.

A. Essai sur la farine normale. — Nous avons opéré d'abord sur 50 grs. de farine : les quantités de solution titrée mesurées étant un peu faibles, nous avons opéré ensuite sur 100 grs. ; dans chaque cas nous avons fait trois dosages sur un même échantillon. Les résultats ont été sensiblement concordants :

Prise d'essai : 50 gr.

Chlore (mgrs. p. kg.) : 6,20 ; 5,60 et 5,60 ; moyenne 5,80.

Prise d'essai : 100 gr.

Chlore (mgrs. p. kg.) : 5,30 ; 4,90 et 4,90 ; moyenne 5,00.

Dans les travaux antérieurs, JOERGENSEN [45] a trouvé des chiffres variant de 4 à 6 mgr. par kg.

B. Essais sur les farines chlorées. — Pour les farines chlorées, nous avons fait de même; sur des prises d'essai de 50 gr. des dosages répétés trois fois dont voici les résultats : avec les moyennes :

Farine chlorée à 16 p. 100.000 :

Chlore (mgr. p. kg.) : 127,80 ; 130,60 et 129,60 ; moyenne 129,30.

Farine chlorée à 8 p. 100.000 :

Chlore (mgr. p. kg.) : 63,20 ; 61,00 et 59,60 ; moyenne 61,20.

Farine chlorée à 5,20 p. 100.000 :

Chlore (mgr. p. kg.) : 37,20 ; 39,00 et 39,00 ; moyenne 38,40.

Farine chlorée à 3,20 p. 100.000 :

Chlore (mgr. p. kg.) : 22,60 ; 24,00 et 25,40 ; moyenne 24,00.

On ne retrouve pas évidemment la totalité du chlore, une partie de celui-ci étant passée à l'état d'acides hypochloreux et chlorhydrique en présence de l'humidité de la farine.

Mais les doses retrouvées sont hors de proportion avec les doses existant normalement dans la farine et permettent de conclure avec certitude au traitement par le chlore.

Des résultats absolument analogues ont été obtenus sur le pain normal et le pain de farine chlorée comme le montrent les résultats suivants :

C. Essai sur le pain normal. — Pour avoir une quantité dosable de chlore, nous avons été obligés d'opérer sur des prises d'essai de 150 gr. de pain.

Prise d'essai : 150 gr. (rendement en pain 125 gr. p. 100 gr. de farine).

Chlore (mgr. par kg.) : 1,89 ; 1,89 et 2,30 ; moyenne 2,02.

D. Essai sur le pain de farine chlorée. — Nous avons opéré dans tous les cas sur 50 gr. de pain de farine chlorée ; nous indiquons dans chaque cas le rendement en pain pour 100 gr. de farine :

Pain de farine chlorée à 16 p. 100.000. Rendement 127 gr.

Chlore (mgr. p. kg.) : 44,00 ; 42,60 et 43,40 ; moyenne 44,00.

Pain de farine chlorée à 8 p. 100.000. Rendement 127 gr.

Chlore (mgr. p. kg.) : 19,80 ; 21,20 et 23,60 ; moyenne 21,50.

Pain de farine chlorée à 5,30 p 100.000. Rendement 126 gr.

Chlore (mgr. p. kg.) : 14,20 ; 14,20 et 11,20 ; moyenne 13,20.

Pain de farine chlorée à 3,20 p. 100.000. Rendement 126 gr.

Chlore (mgr. par kg.) : 9,80 ; 8,40 et 9,80 ; moyenne 9,40.

On voit que les doses retrouvées sont hors de proportion avec les doses existant normalement dans le pain et permettent de conclure avec certitude au traitement par le chlore.

En résumé nous voyons donc que pratiquement : la distinction entre la farine normale et la farine traitée, ainsi qu'entre le pain normal et le pain de farine chlorée peut donc être faite avec certitude par cette méthode jusqu'à la limite de sécurité qui ne doit pas être inférieure à 6 mgr. par kg. de farine.

En ce qui concerne le pain la limite de sécurité est voisine pratiquement de 2 mgr. 5 par kg. de pain.

Il sera toujours prudent d'opérer comparativement avec une farine ou un pain-témoin.

CHAPITRE TROISIÈME

DÉTECTION DU TRAITEMENT PAR LE BROMATE DE POTASSIUM DANS LES FARINES, PÂTES ET PAINS LIMITES DE SENSIBILITÉ. STABILITÉ

1^o Emploi d'une solution aqueuse d'iodure de potassium au 1/10.

A. Essai sur une solution aqueuse de bromate de potassium.
— Nous avons d'abord voulu nous rendre compte de la sensibilité de la réaction en l'effectuant sur une solution aqueuse de bromate de potassium, de concentration de plus en plus faible.

Une prise d'essai de 5 cmc. de solution est additionnée de 0 cmc. 50 de la solution d'iodure de potassium, puis de 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique au 1/10.

Pour une concentration en bromate de 2 p. 10.000 la coloration est jaune, très nette ; pour des concentrations plus faibles, elle devient de plus en plus pâle ; à 1 p. 500.000 elle est encore perceptible ; au-delà, la réaction est négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité peut donc être fixée aux environs de 1 p. 500.000.

B. Essai sur les farines. — a) L'essai est effectué en déposant sur micro-Pekar humide 1 à 2 gouttes d'iodure de potassium au 1/10 puis 1 à 2 gouttes d'acide sulfurique au 1/10.

Avec la farine normale, la réaction est négative.

Avec une farine bromatée à 2 p. 1000 on obtient instantanément une coloration brune dans toute la masse.

Pour des concentrations plus faibles en bromate, on ne perçoit plus que des piqûres dont la coloration s'atténue au fur et à mesure que la concentration en bromate devient plus faible.

De plus, la réaction n'est plus immédiate : elle apparaît au bout de quelques minutes et on doit laisser la préparation à l'obscurité pour éviter l'action perturbatrice de la lumière.

Pour une concentration de 1 p. 3.000.000, la coloration des piqûres est jaune très pâle. A des concentrations plus faibles la réaction est négative, même après 20 minutes de séjour de la préparation dans l'obscurité.

SENSIBILITÉ. — La limite peut donc être fixée aux environs de 1 p. 300.000 soit $L = \frac{D}{60}$.

b) *Essai microscopique.* — Sur une lame de verre on dépose une très petite quantité de farine. Avec un compte-gouttes on fait tomber sur cette farine 1 goutte d'iodure de potassium au 1/10 Avec un autre compte-gouttes on met sur une lamelle 1 goutte d'acide sulfurique au 1/10^e et, renversant la lamelle, on la place sur la lame de façon à ce que la face imprégnée d'acide sulfurique soit en contact avec la farine imbibée de solution d'iodure. On porte alors sous le microscope : la présence du bromate est révélée par la présence de points bruns ou jaunes, dont on apprécie facilement le nombre et l'importance.

Pour une farine bromatée à 2 p. 1.000 toute la masse est brune (on le voit d'ailleurs à l'œil nu).

Pour des concentrations plus faibles en brome, la coloration s'atténue, les points deviennent plus rares.

Pour des concentrations inférieures à 1 p. 10.000 la réaction est douteuse ou négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc voisine de 1 p. 100.000 soit $L = \frac{D}{2}$.

C. Essai sur les farines délayées dans l'eau. — Une prise d'essai de 2 gr. de farine est délayée dans 10 cmc. d'eau distillée. Après avoir bien agité on ajoute 2 cmc. d'iodure de potassium au 1/10, puis 1 cmc. d'acide sulfurique au 1/10.

Dans ces conditions une farine normale ne donne lieu à aucune coloration.

Avec une farine bromatée, on obtient une coloration qui varie du brun, pour des doses allant de 2 p. 1.000 à 2 p. 10.000, au jaune de plus en plus pâle pour des doses allant de 2 p. 10.000 à 2 p. 200.000. Pour des concentrations plus faibles, la réaction est douteuse ou négative, même après un repos de 15 minutes dans l'obscurité.

SENSIBILITÉ. — La limite est donc voisine de 1 p. 100.000, soit $L = \frac{D}{2}$.

D. Essai sur les pâtes. — Nous avons répété cet essai sur les pâtes après pétrissage, et aussi après pétrissage et fermentation.

Le malaxage de la farine avec l'eau a évidemment pour effet de dissoudre le bromate et de le répartir uniformément dans la masse, de sorte que l'essai Pekar, effectué avec l'iodure de potassium ne donne plus lieu à l'apparition de piqures, mais à une coloration uniforme plus ou moins intense.

Ces traitements (pétrissage et fermentation) ont de l'influence sur la sensibilité de la réaction.

SENSIBILITÉ. — Nous avons trouvé après pétrissage seul une limite voisine de 1 p. 100.000, soit $L = \frac{D}{2}$.

Après pétrissage et fermentation la limite était encore aux environs de 1 à 2 p. 100.000, soit $L = D$.

E. Essai sur les pains. — Nous avons effectué la recherche du bromate dans le pain suivant trois techniques différentes :

TECHNIQUE I. — Une prise d'essai de 10 gr. de mie est humectée avec quelques gouttes de solution d'iodure de potassium au 1/10 acidulée au moment de l'emploi par un volume égal d'acide sulfurique au 1/10 ; on place alors les échantillons dans un endroit obscur.

La présence de bromate (si la concentration est suffisante), se traduit au bout d'un temps variable, qui ne doit pas dépasser une demi-heure, par un jaunissement de la mie.

TECHNIQUE II. — Une prise d'essai de 20 gr. de pain est mise à macérer dans 50 cmc. d'eau distillée pendant 2 heures environ. On sépare le liquide par expression et filtration et on traite 25 cmc. de filtrat par 5 cmc. de la solution d'iodure et 5 d'acide sulfurique au 1/10.

On place les échantillons à l'obscurité pendant un temps suffisant.

Si la dose du produit améliorant est assez forte, sa présence se traduit par une coloration jaunâtre.

TECHNIQUE III. — *Examen microscopique.* Une petite quantité de l'échantillon, traité suivant la technique II, est examinée au microscope.

Une coloration jaune ou des taches indiquent une réaction positive.

Nous avons préparé des pains avec des farines bromatées à différents titres :

Une farine était bromatée à raison de 2,1 p. 100.000, c'est-à-dire à une dose normale. Deux autres farines contenaient des doses de bromate 5 et 10 fois plus fortes (c'est-à-dire 10,5 et 21 p. 100.000).

Nous avons d'abord vérifié qu'un pain normal fait avec une farine normale donnait une réaction négative.

Les pains faits avec de la farine bromatée à 2,1 p. 100.000 donnèrent également une réaction négative.

Les pains faits avec de la farine bromatée à 10,5 p. 100.000 donnèrent une réaction positive.

Avec les pains de farine bromatée à 21 p. 100.000 la réaction positive fut très accentuée.

Le bromate de potassium subsiste donc dans le pain.

Nous avons cherché la dose la plus faible qui, introduite dans la farine, peut être décelée dans le pain par les procédés employés. Nous l'avons trouvée égale à 3 p. 100.000.

Ce résultat concorde avec les expériences de MM. ARPIN et KOHN-ABREST [4].

La limite de sensibilité de la recherche du bromate dans le pain par cette méthode est donc supérieure à la dose habituelle d'utilisation.

2° Emploi de sulfate d'indigo.

Réactif indigotique	{	Indigo synthétique.....	1 gr.	} <i>Codex medica- mentarius gallicus (1908)</i>
		Acide sulfurique 66° B...	20 —	
		Acide sulfurique fumant.	8 —	

(solubiliser l'indigo dans l'acide sulfurique concentré et ajouter l'acide sulfurique fumant.)

Utiliser ce réactif en solution à 1 p. 200 dans de l'eau distillée dans laquelle on fait passer à refus un courant d'anhydride sulfureux (réactif indigotique).

A. Essai sur une solution aqueuse de bromate de potassium.

— Prendre 10 cmc. de solution de bromate et ajouter 5 à 6 gouttes de réactif indigotique, au moyen d'un compte-gouttes normal, agiter.

Avec une solution à 2 p. 10.000 on a une décoloration immédiate. Avec des solutions de plus en plus diluées (jusqu'à 1 p. 1.000 000) la décoloration se produit en un temps qui varie de quelques secondes à 5 minutes suivant la dilution. Avec une dilution de la solution de bromate dépassant 1 p. 100.000, il n'y a plus de décoloration.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité peut donc être fixée aux environs de 1 p. 1 000.000.

B. Essai sur les farines — Appliquée aux farines sur micro-Pekar, suivant la technique habituelle, cette réaction ne réussit pas ; par contre, elle donne de bons résultats avec les farines délayées dans l'eau.

C. Essai sur les farines délayées dans l'eau. — Une prise d'essai de 5 gr. de farine est mise à macérer pendant 2 heures dans 20 cmc. d'eau distillée. On filtre, on prélève 10 cmc. du filtrat et après avoir ajouté 5 à 6 gouttes de réactif, on agite avec soin.

Avec la farine normale on n'observe pas de décoloration.

Avec une farine bromatée à 2 p. 1.000, la décoloration est immédiate : avec une farine à 2 p. 100.000, on obtient encore la décoloration après agitation et repos de quelques minutes. Au-delà, la réaction est négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc voisine de 2 p. 100.000, soit $L = D$.

Si on prolonge la macération de la farine, la sensibilité de la réaction augmente légèrement.

Après une macération de 12 heures (au lieu de 2 heures dans les essais précédents), la limite de sensibilité devient 4 p. 100.000, soit dans ce cas $L = \frac{D}{2}$.

STABILITÉ. — Après 9 semaines, les réactions des bromates dans les farines persistent avec la même intensité.

Les limites de sensibilité sont approximativement les mêmes, pour les réactions considérées.

3° Recherche du brome dans les farines, pâtes et pains.

Un échantillon de 3 gr. de farine, pâte ou pain (ces deux derniers séchés et pulvérisés) sont mélangés intimement avec 2 gr. de carbonate de sodium purifié et un gr. de nitrate de potassium pur.

Le tout est délayé dans l'eau de manière à former une bouillie épaisse ; on sèche à l'étuve et on calcine dans le moufle au-dessous du rouge sombre pendant 10 à 15 minutes.

Les cendres sont reprises par environ 5 cmc. d'eau bouillante ; on filtre la liqueur ; le filtrat est recueilli dans un tube gradué de 10 cmc. On ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide ; on complète enfin à 10 cmc. avec de l'eau distillée.

La recherche du brome est alors effectuée par la méthode DENIGÈS-CHELLE [31] :

Les 10 cmc. de liquide sont additionnés de 8 gouttes d'acide chlorhydrique pur, de 2 cmc. d'acide sulfurique pur et de 8 gouttes d'une solution de bichromate de potassium au 1/10.

Après mélange, on refroidit pendant 5 minutes dans un courant d'eau froide, puis on ajoute 2 cmc. d'une solution de fuchsine (1) et 2 cmc. de chloroforme exempt d'alcool. On agite pendant 30 secondes et on laisse en repos quelques minutes ; sous l'influence du bichromate de potassium le brome est mis en liberté et il agit sur la solution de fuchsine en donnant une matière colorante rose-violet.

La méthode ne se prête pas sous cette forme à un dosage.

1. Réactif obtenu en mélangeant 10 cmc. d'une solution au millième de fuchsine avec 100 cmc. d'acide sulfurique pur au vingtième (en vol.) ; on abandonne au repos jusqu'à complète décoloration (1 à 2 heures).

CHAPITRE IV

DÉTECTION DU TRAITEMENT PAR LE PERSULFATE D'AMMONIUM DANS LES FARINES, PÂTES ET PAINS LIMITES DE SENSIBILITÉ. STABILITÉ

1^o Emploi d'une solution aqueuse d'iodure de potassium au 1/10.

A. Essai sur une solution aqueuse de persulfate d'ammonium. — Une prise d'essai de 5 cmc. de cette solution est additionnée de 0 cmc. 50 de la solution d'iodure de potassium, puis de 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique au 1/10.

Pour une concentration en persulfate de 1 p. 100, on a une coloration jaune immédiate. Pour des doses plus faibles la teinte va en s'atténuant et ne donne plus qu'une coloration jaune très pâle, au voisinage de 1 p. 100.000. Au delà, la réaction est négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc voisine de 1 p. 100.000.

B. Essai sur les farines. — a) *Essai sur micro-Pekar sec.* — On dépose sur la plaquette de farine 1 à 2 gouttes d'iodure de potassium au 1/10 ; on attend que la farine soit bien imbibée.

Pour une concentration de 3 p. 1.000 on observe immédiatement des piqûres brunes. Pour une concentration plus faible (3 p. 10.000 à 3 p. 100.000) les piqûres apparaissent au bout de 1 à 2 minutes et sont bien moins accentuées.

Pour une concentration encore plus faible, la réaction est négative.

SENSIBILITÉ. — La limite est environ 3 p. 100.000, soit $L = \frac{D}{4,7}$.

b) *Sur micro-Pekar humide ou sec* on dépose 1 à 2 gouttes d'iodure de potassium au 1/10, puis 1 à 2 gouttes d'acide sulfurique au 1/10.

Pour une concentration de 3 p. 200.000 on observe des piqûres jaunes qui deviennent brunâtres après 1 à 2 minutes.

Si la concentration en persulfate diminue, les piqûres sont jaunes et n'apparaissent qu'après quelques minutes.

Pour une concentration de 1 p. 300 000 on n'a que des piqûres jaune très pâle après 10 minutes de repos à l'obscurité. Au delà, la réaction est douteuse ou négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité se trouve donc aux environs de 1 p. 300.000, soit $L = \frac{D}{15}$.

Dans les mêmes conditions la farine normale donne une réaction négative.

c) *Essai microscopique.* — L'essai pratiqué dans les mêmes conditions que pour le bromate (p. 67) avec l'iodure de potassium et l'acide sulfurique au dixième, permet d'apprécier que la limite de sensibilité est voisine de 3 p. 300.000 ou 1 p. 100 000, soit $L = \frac{D}{5}$.

STABILITÉ. — Nous avons étudié la stabilité du persulfate dans les farines, en utilisant l'essai sur micro-Pekar humide ou sec, avec l'iodure de potassium et l'acide sulfurique au 1/10.

Les farines étaient conservées dans des bocaux bien bouchés et placés dans une armoire.

La limite de sensibilité qui était primitivement dans ces conditions de 1 p. 300.000 est tombée après 5 semaines à 1 p. 150.000. Après 8 semaines elle était aux environs de 1 p. 100.000. Après 9 semaines une farine à 3 p. 100.000 de persulfate donnait une réaction négative.

Une farine à 3 p. 10.000 donnait une réaction faiblement positive.

Il en résulte que le persulfate disparaît petit à petit dans la farine. Après 9 semaines, et aux doses où il est habituellement utilisé, il ne peut plus être décelé par cette méthode.

Nous avons vu que dans les mêmes conditions le bromate de potassium était encore décelable.

C. Essai sur les farines délayées dans l'eau. — Une prise d'essai de 2 gr. de farine est délayée dans 10 cmc. d'eau distillée puis additionnée de 2 cmc. d'iodure de potassium au 1/10 et de 1 cc. d'acide sulfurique au 1/10.

Dans ces conditions une farine normale ne donne lieu à aucune coloration.

Si la farine contient du persulfate à raison de 5 p. 1.000, on obtient, après quelques minutes de repos à l'obscurité, une coloration jaune brun.

Pour une concentration de 3 p. 10.000 on a encore une coloration après 10 minutes.

La coloration cesse d'être perceptible pour des concentrations inférieures à 3 p. 75.000 même après 10 minutes de repos à l'obscurité.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité peut donc être fixée aux environs de 1 p. 25.000, soit $L = \frac{D}{1,25}$.

D. Essai sur les pâtes. — Nous avons répété cet essai sur les pâtes après pétrissage seul, et aussi après pétrissage et fermentation.

SENSIBILITÉ. — Après pétrissage la limite de sensibilité a été trouvée de 3 p. 200.000, ou 1,50 p. 100.000, soit $L = \frac{D}{3,3}$.

Après pétrissage et fermentation nous l'avons trouvée de 3 p. 100.000, soit $L = \frac{D}{1,6}$.

E. Essai sur les pains. — Nous avons préparé une première série de pains avec de la farine contenant 3 p. 100.000 de persulfate d'ammonium, une deuxième série avec une farine contenant une dose 5 fois plus forte (15 p. 100.000), une troisième avec une farine contenant une dose 10 fois plus forte (30 p. 100.000).

Ces pains ont été examinés suivant les techniques décrites à propos de l'examen des pains au bromate.

Dans tous les cas la réaction a été négative.

2° Emploi d'une solution alcoolique de benzidine à 1 p. 100.

A. Essai sur une solution aqueuse de persulfate d'ammonium. — Une prise d'essai de 5 cmc. de solution de persulfate récemment préparée est additionnée de 1 à 2 gouttes de solution alcoolique de benzidine à 1 p. 100.

Pour une concentration de 1 p. 1.000 en persulfate d'ammonium on obtient ainsi une coloration bleue intense.

Pour une concentration de 1 p. 10.000 cette coloration est encore très nette.

Enfin pour une concentration de 1 p. 100.000 la coloration bleue obtenue est très faible et n'apparaît qu'au bout de 4 à 5 minutes.

Pour des concentrations plus faibles, la réaction est négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité peut donc être fixée aux environs de 1 p. 100.000.

STABILITÉ. — Connaissant la stabilité assez faible des persulfates en solution, nous avons voulu voir comment se comportent des solutions préparées depuis quelques heures, ou même depuis quelques jours.

Nous avons pour cela déterminé la limite de sensibilité de la réaction pour des solutions de persulfate d'ammonium prépa-

rées depuis 1 heure, 2 heures, etc... dans une prise d'essai de 5 cmc.

Après 2 heures la limite est la même, soit 1 p 100.000.

Après 2 heures, la réaction est douteuse à cette concentration, et après 4 heures, elle est négative ; par contre, la solution à 1 p. 10.000 donne encore une réaction positive après 4 jours, puis elle devient négative au bout de 40 jours. Avec la solution 1 p. 1.000 la disparition exige 60 jours.

La disparition des persulfates en solution diluée est donc suffisamment lente pour permettre de faire les manipulations nécessaires à leur recherche dans un délai de 1 à 2 heures.

B. Essai sur les farines. — Sur micro-Pekar humide, on dépose 1 à 2 gouttes de solution alcoolique de benzidine à 1 p. 100.

Pour une concentration de 3 p. 1000 on voit apparaître immédiatement des piqûres bleues ; après quelques minutes toute la masse se colore en bleu.

A mesure que la concentration en persulfate diminue les piqûres deviennent plus pâles et mettent plus de temps à se manifester.

Pour une concentration variant de 3 p. 100.000 à 3 p. 1.000.000. Ce délai d'apparition varie de 1 minute à 15 minutes. A des concentrations plus faibles, la réaction est négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc aux environs de 3 p. 1.000.000 soit $L = \frac{D}{15}$.

La farine normale donne toujours une réaction négative.

Essai microscopique. — Cet examen effectué dans les conditions habituelles a donné les résultats suivants :

Pour une concentration à 3 p. 1.000, une coloration bleue envahit toute la masse ; avec des concentrations plus faibles en persulfate, on continue à percevoir des points bleus de plus en plus dispersés.

Au-dessous de 1 p. 100.000, la réaction devient douteuse ou

négative et confirme la difficulté de mélanger avec sécurité, de la farine à des poudres micro-cristallines.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité peut donc être fixée aux environs de 1 p. 100.000, soit $L = \frac{D}{5}$.

STABILITÉ. — Nous avons étudié la stabilité du persulfate dans les farines, en utilisant l'essai sur micro-Pekar humide, par la solution alcoolique de benzidine au centième.

Les farines étaient conservées dans des bocaux bien bouchés et placés dans une armoire.

Après 5 semaines, la limite de sensibilité était tombée à 1 p. 250.000 : après 8 semaines elle n'était plus que de 1 p. 100.000.

Après 9 semaines, une farine à 3 p. 100.000 de persulfate donnait une réaction négative. Une farine à 3 p. 10.000 donnait encore une réaction positive.

Ces résultats concordent suffisamment avec ceux que nous a donné l'iodure de potassium acidulé et confirment que le persulfate disparaît dans la farine.

Après 9 semaines une farine traitée au persulfate à raison de 3 p. 100 000 serait considérée comme normale après essai à la benzidine alcoolique.

C. Essai sur les farines délayées dans l'eau. — Une prise d'essai de 3 gr. de farine est délayée dans 10 cmc. d'eau distillée, puis additionnée de 1 à 2 cmc de solution alcoolique de benzidine à 1 p. 100.

Dans ces conditions, avec une farine normale, la réaction est négative. Si la farine contient du persulfate on obtient une coloration bleue dont l'intensité varie avec la dose de persulfate. Pour une concentration de 3 p. 40.000 la coloration est encore visible : elle apparaît après 1 à 2 minutes. Pour une concentration de 3 p. 50.000 la réaction est négative.

SENSIBILITÉ. — La limite est alors voisine de 3 p. 40.000, soit

7,5 p. 100.000. On augmente la sensibilité de la réaction de la façon suivante : on fait macérer pendant une heure 6 gr. de farine avec 20 cmc. d'eau. On filtre et on opère comme précédemment sur 10 cmc. du filtrat.

La limite devient alors 3 p. 90.000 soit $L = \frac{D}{4,5}$.

D. Essai sur les pâtes. — Nous avons répété cet essai sur les pâtes après pétrissage et aussi après pétrissage et fermentation.

SENSIBILITÉ. — Après pétrissage la limite de sensibilité devient 1 p. 100.000, soit $L = \frac{D}{5}$.

Après pétrissage et fermentation nous l'avons trouvée voisine de 1,5 p. 100.000, soit $L = \frac{D}{3,3}$.

E. Essai sur les pains. — Les pains que nous avons étudiés précédemment au moyen du réactif à l'iodure de potassium acidulé, ont été essayés dans des conditions analogues avec la solution alcoolique de benzidine.

Rappelons que les concentrations du persulfate dans les farines ayant servi à préparer ces pains étaient de 3 p. 100.000 ; $3 \times 5 = 10$ p. 100.000 et $3 \times 10 = 30$ p. 100.000.

Dans les 3 cas la réaction a été négative. C'est donc bien à la cuisson que le persulfate se décompose, puisque nous avons constaté que le pétrissage et la fermentation panaire ne faisaient pas disparaître ces réactions de caractérisation.

3° Recherche du persulfate dans une farine traitée depuis plus de 8 semaines.

Pour rechercher le persulfate dans une farine traitée depuis longtemps, on peut s'adresser au procédé suivant :

Une prise d'essai de 10 gr. de farine est incinérée au dessous du rouge sombre ; les cendres sont reprises par l'eau distillée

chaude, la solution est acidulée par l'acide azotique; on filtre et, après refroidissement on ajoute 4 à 5 gouttes de solution de chlorure de baryum à 10 p. 100 et 2 cmc. d'alcool à 95°. Si la farine a été traitée au persulfate, on obtient immédiatement ou après une minute au plus, une opalescence due au sulfate provenant de la décomposition du persulfate.

Dans les mêmes conditions une farine normale ne donne rien.

NOTA. — Cette recherche peut être employée aussi pour différencier une farine persulfatée d'une farine avec perborate ou avec peroxyde de benzoyle qui ont des réactions communes.

Elle n'est pas applicable avec sécurité aux pains.

CHAPITRE CINQUIÈME

DÉTECTION DU TRAITEMENT PAR LE PERBORATE DE SODIUM DANS LES FARINES, PÂTES ET PAINS. LIMITES DE SENSIBILITÉ. STABILITÉ.

1^o Emploi d'une solution aqueuse d'iodure de potassium au 1/10.

A. Essai sur une solution aqueuse de perborate de sodium.
— Une prise d'essai de 5 cmc. d'une solution de perborate de sodium est additionnée de 0 cmc. 50 de solution d'iodure de potassium au 1/10, puis de 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique au 1/10^e.

Pour une concentration en perborate de 1 p. 1.000, on a une coloration jaune immédiate; pour des concentrations plus faibles, la teinte va en s'atténuant et ne donne plus qu'une coloration jaune très pâle au voisinage de la concentration 1 p. 100.000. Au-delà, la réaction est négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc voisine de 1 p. 100.000.

B) Essai sur les farines. a) Sur micro-Pekar sec on dépose 1 à 2 gouttes de solution d'iodure de potassium au 1/10 et on attend (à l'abri de la lumière) que la masse soit bien imbibée.

Pour une concentration de 1 p. 1.000 en perborate, on observe immédiatement des piqûres brunes; après quelques minutes la coloration brune gagne toute la masse.

Pour des doses de plus en plus faibles, les piqûres, plus

claires et moins nombreuses, apparaissent moins rapidement, (comme dans tous les essais semblables, on doit placer l'échantillon dans l'obscurité.)

Pour une concentration de 1 p. 800.000 on a encore des piqûres jaune pâle après 10 minutes de séjour à l'obscurité ; pour des concentrations plus faibles, la réaction est douteuse ou négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité se trouve donc aux environs de 1 p. 800.000, soit $L = \frac{D}{8}$.

b) *Essai microscopique.* — L'essai microscopique, pratiqué comme nous l'avons indiqué précédemment entre lame et lamelle, donne les résultats suivants :

Pour une concentration de 1 p. 1.000 la coloration jaune est très nette. Pour une concentration de 1 p. 200.000 la réaction est encore positive ; à 1 p. 300.000 elle est très faiblement positive. Pour des concentrations plus faibles, la réaction est négative.

SENSIBILITÉ. — Dans ces conditions la limite est donc voisine de 1 p. 300.000, soit $L = \frac{D}{3}$.

STABILITÉ. — Après 5 semaines, sur essai micro-Pekar sec avec l'iodure de potassium, la limite de sensibilité est tombée à 1 p. 100.000.

Après 6 semaines une farine à 1 p. 100.000 de perborate donne une réaction négative.

Une farine de 1 p. 10.000 donne une réaction faiblement positive ou douteuse.

C. *Essai sur les farines délayées dans l'eau.* — Une prise d'essai de 3 gr. de farine est délayée dans 10 cmc. d'eau distillée et additionnée de 2 cmc. d'iodure de potassium au 1/10, puis de 1 cmc. d'acide sulfurique au 1/10.

Une farine à 1 p. 1.000 de perborate donne une coloration brune immédiate.

Une farine à 1 p. 100.000 donne une coloration jaune très faible après 15 minutes de repos à l'obscurité; au delà la réaction est négative.

SENSIBILITÉ. — La limite est donc aux environs de 1 p. 100.000, soit $L = D$.

D. Essai sur les pâtes. — Nous avons répété cet essai sur les pâtes après pétrissage et aussi après pétrissage et fermentation.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité après pétrissage a été trouvée de 1 p. 200.000, soit $L = \frac{D}{2}$.

Après pétrissage et fermentation elle était voisine de 1 p. 100.000, soit $L = D$.

E. Essai sur les pains. — Nous avons préparé une première série de pains avec de la farine contenant 1 p. 100.000 (dose normale) de perborate de sodium, une deuxième série avec une farine contenant une dose 5 fois plus forte (5 p. 100.000), une troisième série avec une farine contenant une dose 10 fois plus forte (10 p. 100.000).

Ces pains ont tous été examinés suivant les techniques déjà décrites à propos de l'examen des pains au bromate.

Dans tous les cas la réaction a été négative.

2° Emploi d'une solution alcoolique de benzidine à 1 p. 100.

A. Essai sur une solution aqueuse de perborate de sodium. — Le perborate de sodium en solution aqueuse à 1 p. 100 ne réagit pas avec la solution alcoolique au centième de benzidine. Pour que la réaction se manifeste, il est nécessaire de compenser

avec une solution d'acide tartrique ou citrique l'alcalinité due à l'hydrolyse du perborate de sodium (sel d'acide faible et de base forte) ; si l'on a bien opéré le pH obtenu est compris entre 7 et 5 et la réaction bleue caractéristique se manifeste avec plus ou moins d'intensité.

Dans ces conditions, si à 5 cmc. de la solution de perborate de sodium, additionnée d'une quantité suffisante de solution citrique ou tartrique au dixième on ajoute 1 à 2 gouttes de benzidine alcoolique à 1 p. 100 on observe :

Pour une concentration de 1 p. 1.000 en perborate, la coloration bleue est intense et immédiate ; pour une concentration dix fois plus faible, 1 p. 10.000, une coloration bleue pâle apparaît au bout de 1 minute environ.

Enfin pour des concentrations inférieures à 1 p. 10.000 la réaction est négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité se trouve donc environ de 1 p. 10.000.

STABILITÉ. — Nous avons voulu contrôler la stabilité des diverses solutions de perborate de sodium précitées en opérant avec une prise d'essai de 5 cmc. dans les mêmes conditions d'essai.

Pour une solution à 1 p. 1.000 la réaction a été négative au bout de 3 heures ; pour une solution à 1 p. 10.000 la réaction a été négative au bout de 4 heures. Avec une solution à 1 p. 1.000 la disparition a exigé 4 jours.

OBSERVATIONS. — Nous avons noté que la stabilité des perborates était moins grande, dans les mêmes conditions, que celle des persulfates. Ce résultat obtenu en solution, concorde avec celui obtenu dans les farines.

B. Essai sur les farines. — a) Sur micro-Pekar humide on dépose 1 à 2 gouttes de solution alcoolique de benzidine à 1 p. 100.

Avec des farines contenant 1 p. 10.000 de perborate on obtient

des piqûres bleues très rapprochées ; après quelques minutes, la coloration bleue envahit toute la masse.

Avec des farines à 1 p. 100.000 de perborate on obtient encore immédiatement des piqûres bleues, plus claires et moins nombreuses que précédemment.

Pour une concentration de 1 p. 500.000 en perborate, les piqûres apparaissent seulement après quelques minutes. Pour une concentration de 1 p. 2.000.000 les piqûres très faibles n'apparaissent qu'au bout de plusieurs minutes et sont fugaces.

Au delà la réaction est négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc voisiné de 1 p. 2.000.000, soit $L = \frac{D}{20}$.

b) *Essai microscopique.* — Cet examen effectué dans les conditions habituelles a donné les résultats suivants :

Pour une concentration à 1 p. 1.000, une coloration bleue envahit toute la masse ; avec des concentrations plus faibles en perborate, on continue à percevoir des points bleus de plus en plus dispersés. Au-dessous de 1 p. 300.000, la réaction devient douteuse ou négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité peut donc être fixée aux environs de 1 p. 300.000, soit $L = \frac{D}{3}$.

C. *Essai sur les farines délayées dans l'eau.* — Une prise d'essai de 3 gr. de farine est délayée dans 10 cmc. d'eau distillée et additionnée de 1 à 2 cmc. de solution alcoolique de benzidine.

Pour une concentration de 1 p. 1.000 de perborate dans la farine, on obtient une coloration bleue intense.

Pour une concentration de 1 p. 20.000, la coloration bleue, encore perceptible, est très faible.

Au delà la réaction est négative.

SENSIBILITÉ. — La limite est donc voisine de 1 p. 20.000, soit $L = 5 D$.

STABILITÉ. — Après 5 semaines sur essai micro-Pekar humide, avec une solution de benzidine à 1 p. 100, la farine 1 p. 100.000 donnait une réaction douteuse (piqûres bleu-verdâtre).

Après 6 semaines elle était négative; dans ces conditions la recherche spéciale du bore s'impose (v. p. 141).

D. Essai sur les pâtes. — Nous avons répété cet essai sur les pâtes après pétrissage, et aussi après pétrissage et fermentation.

Nous avons trouvé que, dans le cas du perborate, ces traitements augmentaient considérablement la sensibilité de la réaction.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité, après pétrissage, a été trouvée voisine de 1 p. 300.000, soit $L = \frac{D}{3}$.

Après pétrissage et fermentation elle était de 1 p. 200.000, soit $L = \frac{D}{2}$.

NOTA. — La sensibilité de la recherche du perborate sur la pâte, au moyen de la benzidine, est donc environ dix fois supérieure à la sensibilité de la recherche sur la farine délayée dans l'eau.

E. Essai sur les pains. — Comme dans nos précédents essais nous avons préparé trois séries de pains :

Une première série provenait de farine contenant la dose habituelle d'utilisation du perborate, soit, 1 p. 100.000. Les deux autres séries étaient fabriquées avec des farines respectivement 5 et 10 fois plus concentrées en perborate (5 p. 100.000 et 10 p. 100.000).

Tous ces pains ont été examinés suivant les trois techniques déjà décrites.

Dans tous les cas, la réaction a été négative.

3^o Emploi d'une solution alcoolique de curcuma au 1/10.

Sur micro Pekar humide on dépose 1 à 2 gouttes de solution alcoolique de curcuma au dixième. Avec des farines contenant 1 p. 1000 de perborate, on obtient immédiatement des piqûres rouge-brun ; avec une farine 1 p. 2000 la réaction est négative

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est 1 p. 1000 soit $L = 100.D$.

NOTA. — Par examen microscopique dans les conditions que nous avons précisées, la limite de sensibilité n'augmente pas.

OBSERVATIONS. — Cette réaction pourrait permettre de distinguer par micro-Pekar une farine perborate d'une farine avec persulfate ou peroxyde benzoyle dont les réactions sont communes, mais avec les perborates cette réaction manque de sensibilité.

CHAPITRE SIXIEME

DÉTECTION DU TRAITEMENT PAR LE PEROXYDE DE BENZOYLE DANS LES FARINES, PATES ET PAINS. LIMITES DE SENSIBILITÉ. STABILITÉ.

1° Emploi d'une solution aqueuse d'iodure de potassium au 1/10.

A. Essais sur les farines. — Sur micro-Pekar humide on dépose 1 à 2 gouttes d'iodure de potassium au 1/10 puis 1 à 2 gouttes d'acide sulfurique au 1/10.

On a déjà vu que la farine normale ne donne rien dans ces conditions.

Avec une farine traitée au peroxyde de benzoyle à raison de 2,5 p. 1000 on observe, sous l'influence de l'iodure de potassium acidulé, l'apparition immédiate de piqûres brunes et après quelques minutes toute la masse est colorée en brun.

Avec des doses plus faibles de peroxyde de benzoyle 2,5 p. 100.000 à 2,5 p. 500.000, la coloration n'envahit pas toute la masse, les piqûres peuvent mettre un certain temps à apparaître.

A une concentration de 2,50 p. 500.000 on observe des piqûres après 10 minutes de repos à l'abri de la lumière.

Au delà on n'observe plus rien, même après repos prolongé.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc aux environs de 2,5 p. 500.000, soit $L = \frac{D}{5}$.

b) MILLER [64] a indiqué un procédé pour différencier au moyen de l'iodure de potassium la farine au peroxyde de benzoyle des farines avec persulfate ou perborate qui, nous

l'avons vu, se comportent comme la farine à peroxyde de benzoyle dans l'essai précédent.

Une prise d'essai de 5 gr. de farine est mélangée avec 5 cmc. d'iodure de potassium au 1/10 dans une petite capsule de porcelaine, ou mieux, dans un petit cristalliseur. On porte ensuite au bain-marie bouillant pendant 5 minutes.

On laisse refroidir et on retourne la masse au moyen d'une spatule souple, on aperçoit alors des points bruns. Les farines avec persulfate ou perborate mélangées avec de l'iodure de potassium au 1/10 donnent immédiatement à froid des points bruns, visibles à la surface, sans qu'il soit nécessaire de retourner la masse avec la spatule.

Une farine normale traitée dans les mêmes conditions ne donne rien.

Nous avons étudié la sensibilité de la réaction effectuée sous cette forme.

A une concentration de 2,5 p. 10.000 en peroxyde de benzoyle on a des points bruns nets ; pour des concentrations de 2,5 p. 100.000 et de 2,5 p. 200.000 on a des points jaunes bruns. Au-delà, la réaction est douteuse ou négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc, 2,5 p. 200.000, soit $L = \frac{D}{2}$.

STABILITÉ. — Avec une farine à 2,5 p. 100.000, traitée depuis 7 semaines la réaction à l'iodure de potassium acidulé a été négative sur micro-Pekar humide. Par suite, cette farine aurait pu être considérée comme une farine normale, à la dose où le peroxyde de benzoyle est habituellement employé.

NOTA. 1^o Il importe de ne pas négliger l'examen à la lumière de Wood (1), lequel à cette dose limite d'utilisation permet d'observer avec l'extrait éthéré une atténuation marquée de la coloration jaune, comparativement à la farine normale.

1. Essais pratiqués dans le quartz avec un Panscope (type Junior), muni d'un filtre Bernheim n^o 0.

Nous avons observé que pour une dose plus forte cette atténuation peut aller jusqu'à la décoloration complète.

Nous faisons toutefois observer ici que l'extractif éthéré des farines traitées chimiquement par les oxydants (peroxyde d'azote ou produits chlorés) se comporte parallèlement. Cette remarque ne s'applique pas aux pains.

2° Nous n'avons pas cru devoir retenir les examens par les U.-V. sur les farines *avant* et *après* traitement, la fluorescence bleu de lin normale, n'ayant pas accusé de différences notables aux doses d'utilisation.

2° Emploi d'une solution alcoolique de benzidine à 1 p. 100.

Pour l'essai sur micro-Pekar humide on dépose 1 à 2 gouttes de solution alcoolique de benzidine au centième.

Avec une concentration de 2,5 p. 1000 en peroxyde de benzoyle, on observe immédiatement, sous l'action du réactif, l'apparition de piqûres bleues : après 10 minutes la coloration bleue s'étend à toute la masse.

Pour des concentrations plus faibles les piqûres mettent plus de temps à apparaître et restent distinctes.

Pour une dose de 2,50 p. 500.000 on aperçoit au bout de 10 minutes des piqûres d'une coloration bleue très pâle (on peut s'aider du microscope pour examiner les points suspects).

Pour des concentrations plus faibles, la réaction est négative. Nous avons vu que la farine normale ne donne rien dans les mêmes conditions.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc sensiblement la même qu'avec le réactif à l'iodure de potassium acidulé, c'est-à-dire 2,5 p. 500.000, soit $L = \frac{D}{5}$.

STABILITÉ. — Nous avons étudié au moyen de cette réaction la stabilité du peroxyde de benzoyle dans les farines conservées en flacons bouchés et placés dans une armoire.

Après 6 semaines, la limite de sensibilité dans les mêmes conditions était tombée aux environs de 2,5 p. 300.000.

Après 7 semaines une farine à 2,5 p. 100.000 donnait une réaction négative. Une farine à 2,5 p. 10.000 donnait une réaction faiblement positive (piqûres bleu-verdâtre).

B. Essai sur les pâtes. — Nous avons répété cet essai sur les pâtes après pétrissage et après pétrissage et fermentation.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité de la réaction à la benzdine, soit après pétrissage seul, soit après pétrissage et fermentation, peut être fixée aux environs de 2,5 p. 100.000 soit $L = D$.

NOTA. — Les points suspects doivent être examinés au microscope.

C. Essai sur les pains. — Là encore nous avons préparé trois séries de pains : une première série provenait de farine contenant la dose normale de peroxyde de benzoyle, soit 2,5 p. 100.000. Les deux autres séries étaient préparées avec des farines respectivement 5 et 10 fois plus concentrées en peroxyde de benzoyle (12,5 p. 100.000 et 25 p. 100.000).

Tous ces pains ont été examinés au moyen du réactif à la benzidine alcoolique suivant trois techniques déjà décrites.

Dans tous les cas la réaction a été négative.

Remarques. — Dans les recherches des traitements chimiques par le bromate et le perborate (v. 4^e partie), nous avons cru devoir indiquer une caractérisation complémentaire du brome et du bore.

Il semble que l'on aurait dû confirmer de même la présence du peroxyde de benzoyle surtout après 7 semaines, par une recherche spéciale de l'acide benzoïque.

Ce point important ne nous a pas échappé mais, toutes les méthodes indiquées jusqu'ici, y compris celle de Jørgensen [45], ne nous ont fourni que des résultats incertains ou négatifs, n'offrant aucune sécurité en matière d'expertise avec des farines renfermant la dose moyenne d'utilisation (p. 37).

II. — Produits à caractère non oxydant.

CHAPITRE SEPTIÈME

DÉTECTION DU TRAITEMENT PAR LE SULFATE DE CUIVRE DANS LES FARINES, PÂTES ET PAINS LIMITES DE SENSIBILITÉ. STABILITÉ.

1^o Emploi d'une solution aqueuse d'iodure de potassium au 1/10.

Les sels cuivriques donnent avec l'iodure de potassium un mélange de sel cuivreux et d'iode libre, lequel est décelable par ses réactifs.

A. Essai sur une solution de sulfate de cuivre. — Une prise d'essai de 5 cmc. de solution de sulfate de cuivre à 1 p. 1.000 additionnée de 1 cmc. de solution d'iodure de potassium au 1/10, donne une coloration jaune (due à l'iode) qui, en présence d'empois d'amidon, devient bleu-violacé ; avec une solution de 1 p. 10.000 la coloration est plus faible.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité peut donc être fixée aux environs de 1 p. 30.000.

B. Essai sur les farines. — Sur micro-Pekar, on dépose 1 à 2 gouttes de solution d'iodure de potassium au 1/10.

Avec une farine à 5 p. 10.000 on obtient des piqures brunes, immédiatement ou après 2 à 3 minutes.

Avec une farine à 5 p. 100.000 les piqûres, plus rares, apparaissent au bout de 3 à 5 minutes.

Plus la concentration en sulfate de cuivre diminue, plus la réaction met de temps à se manifester : pour une concentration de 5 p. 400.000, on aperçoit des points noirs après 10 minutes.

Pour une concentration de 5 p. 500.000, il faut, pour distinguer les points noirs, faire un examen microscopique. Pour des concentrations plus faibles, la réaction est négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc voisine de 5 p. 500.000, ou 1 p. 100.000, soit $L = \frac{D}{5}$.

La farine normale examinée dans les mêmes conditions donne une réaction négative.

STABILITÉ. — Après 5 à 6 semaines on peut encore apprécier 5 p. 200.000, mais après 8 à 9 semaines on ne peut déceler le sulfate de cuivre au-dessous de 5 p. 100.000.

B. Essai sur les pâtes. — Nous avons répété l'essai à l'iodure de potassium sur les pâtes, après pétrissage et aussi après pétrissage et fermentation.

La prise d'essai additionnée de 2 à 3 gouttes d'iodure de potassium au 1/10 était laissée 20 à 30 minutes dans l'obscurité.

Dans les cas douteux cet essai doit être contrôlé par un examen microscopique.

SENSIBILITÉ. — Dans les deux cas, soit après pétrissage seul, soit après pétrissage et fermentation, la limite de sensibilité de la réaction a été trouvée voisine de 5 p. 200.000, soit $L = \frac{D}{2}$.

C. Essai sur les pains. — Nous avons préparé des pains avec de la farine contenant 5 p. 100.000 de sulfate de cuivre. Ces pains ont été examinés au moyen de la solution d'iodure de potas-

sium suivant les techniques déjà décrites à propos de l'examen des pains au bromate.

Dans tous les cas la réaction a été négative.

2^o Emploi d'une solution de ferrocyanure de potassium au 1/5.

On sait que les sels cuivriques donnent avec le ferrocyanure de potassium un précipité rouge brun très peu soluble dans l'acide chlorhydrique.

A. Essai sur une solution de Sulfate de Cuivre.— Une prise d'essai de 5 cmc solution de sulfate de cuivre à 1 p. 1000, additionnée de 0 cmc 50 de solution de ferrocyanure de potassium donne un précipité rouge brun ; avec une solution à 1 p. 10.000 on obtient seulement une coloration rouge brun.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité peut donc être fixée aux environs de 1 p. 30.000.

B. Essai sur les farines.— Sur micro-Pekar humide, on dépose 1 à 2 gouttes de solution de ferrocyanure de potassium au 1/5^o.

Pour une concentration de 5 p. 10.000 de sulfate de cuivre dans la farine, on obtient des piqûres rouge brunâtre, qui apparaissent immédiatement.

Pour une concentration de 5 p. 100.000, les piqûres, plus clairsemées, apparaissent au bout de 1 à 2 minutes.

Pour une concentration de 5 p. 200.000 les points brunâtres qui se manifestent après 2 à 3 minutes, sont encore nettement visibles à l'œil nu.

Pour des concentrations plus faibles allant jusqu'à 5 p. 100.000 il est recommandable de regarder les points suspects au microscope.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité se trouve donc aux environs de 5 p. 500.000 ou 1 p. 100.000, soit $L = \frac{D}{5}$.

La farine normale examinée dans les mêmes conditions ne donne lieu à aucune coloration.

STABILITÉ. — Après 6 ou 9 semaines, les farines traitées se comportent comme dans le cas de l'examen à l'iodure de potassium.

B. Essai sur les pâtes. — Nous avons répété l'essai au ferrocyanure de potassium sur les pâtes, après pétrissage et aussi après pétrissage et fermentation.

SENSIBILITÉ. — Dans les deux cas, la limite de sensibilité a été trouvée voisine de 5 p. 200.000, soit $L = \frac{D}{2}$.

C. Essai sur les pains. — Nous avons préparé des pains avec de la farine contenant 5 p. 100.000 de sulfate de cuivre.

Ces pains ont été examinés au moyen de la solution de ferrocyanure de potassium suivant les trois techniques déjà décrites : dans tous les cas la réaction a été négative.

Hadow [43] propose de rechercher le cuivre dans le pain en mouillant d'eau distillée des tranches de pain que l'on arrose ensuite d'une solution de ferrocyanure de potassium : il se produit en présence du cuivre une coloration rose ou brune plus ou moins foncée.

Nous n'avons pas trouvé de cuivre par cette méthode dans notre pain préparé avec une farine à 5 p. 100.000 de sulfate de cuivre.

3° Emploi du réactif bromhydrique de Denigès.

Préparation du réactif [31]. — Dans un matras jaugé de 50 cmc., mettre 25 gr. de bromure de potassium et ajouter de l'eau distillée jusqu'au trait du jauge ; faire dissoudre au bain-marie, agiter et laisser refroidir : à la solution, placée dans un vase de Bohème à filtration chaude, entouré d'eau

froide, ajouter, goutte à goutte, en agitant 25 cmc. d'acide sulfurique pur ; laisser complètement refroidir, décantier ou filtrer sur l'amianté, pour séparer la liqueur du précipité de sulfate de potassium.

Si, au bout d'un temps plus ou moins long, le réactif jaunit, une trace de bisulfite de soude le rend incolore. (DENIGÈS).

A. Essai sur les farines. — a) Sur micro-Pekâr sec, avec une farine à 5 p. 10.000 de sulfate de cuivre, on observe, immédiatement après l'addition du réactif, des piqûres rouge-violacé ; après 10 à 15 minutes toute la préparation est colorée en violet.

Pour une concentration de 5 p. 100.000, la réaction présente la même allure, il en est encore de même pour une concentration de 5 p. 200.000 : les piqûres violacées apparaissent immédiatement.

Pour une concentration de 5 p. 300.000, il faut déjà attendre quelques minutes, pour apercevoir les piqûres.

Etant donné que la farine normale, traitée de la même façon est susceptible de donner également une réaction positive après quelques minutes, nous considérerons que la limite pratique de sécurité et de sensibilité de la réaction ne doit pas dépasser

notablement 5 p. 200.000, soit $L = \frac{D}{2}$.

b) *Essai microscopique.* — Cet examen ne devra pas être négligé. Dans le cas des farines traitées et des pains, on observera autour des points suspects des auréoles violacées.

4° Emploi du réactif à la formaldoxine.

Préparation du réactif [31]. — Dans un matras jaugé de 50 cmc. on met 2 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine, 1 cmc. de formol commercial et 4 ou 5 cmc. d'eau ; après dissolution, on complète le volume à 50 cmc. avec de l'eau distillée.

Pour la recherche du cuivre, on met dans un tube à essai

10 cmc. environ de la solution cuprique, on ajoute une goutte de lessive de soude et on agite. On ajoute alors 1 à 2 gouttes de réactif, on agite à nouveau ; la présence du cuivre se manifeste, plus ou moins rapidement, par la production d'une coloration violette.

A. Essai sur une solution aqueuse de sulfate de cuivre. —

En essayant le réactif sur des solutions de sulfate de cuivre de plus en plus diluées, nous n'avons pu descendre pratiquement au-dessous de 0 mgr. 005.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité peut être fixée aux environs de 1 p. 2.000.000 ; à cette concentration, la coloration se développe graduellement après 2 à 3 minutes et ne persiste que 5 à 10 minutes.

B. Essai sur les farines. — Une prise d'essai de 5 gr. de farine est calcinée dans une capsule de platine, par chauffage au moufle, jusqu'à obtention de cendres blanches; ce qui demande de 2 à 3 heures.

Les cendres sont reprises par de l'eau distillée bouillante (environ 10 cmc.) ; on filtre, on examine la réaction de la liqueur au moyen d'un papier de tournesol : si elle est acide on neutralise d'abord par une solution d'hydroxyde de sodium à 3 p. 100 et on agite soigneusement ; on ajoute alors 1 à 2 gouttes de réactif à la formaldoxine, on agite et on observe la teinte après 2 à 3 minutes.

Pour une concentration de 5 p. 100.000 de sulfate de cuivre dans la farine, on observe une coloration violette très nette ; pour une concentration de 5 p. 300.000, la coloration est faible ; pour des concentration plus faibles, la réaction est douteuse ou négative.

La limite de sensibilité est donc voisine de 5 p. 300.000,

$$\text{soit } L = \frac{D}{3}.$$

STABILITÉ. — Si on examine une farine additionnée de sul-

fate de cuivre depuis 6 à 9 semaines, on trouve la même limite de sensibilité.

C. Essai sur les pains. — Nous avons fabriqué des pains avec de la farine contenant 5 p. 100.000 de sulfate de cuivre, et nous avons recherché le cuivre dans ces pains comme nous l'avons recherché dans la farine, c'est-à-dire en opérant sur les cendres de 5 gr. de pain.

Nous avons obtenu une réaction positive.

SENSIBILITÉ. — On peut aussi déceler le sulfate de cuivre dans les pains jusqu'à une concentration de 5 p. 200.000 de produit dans la farine, soit $L = \frac{D}{2}$.

Le pain normal frais ou rassis, traité dans les mêmes conditions, a donné une réaction négative.

NOTA. — D'après GALIPPE [38] il existe dans la farine normale 0 mgr. 0084 de cuivre par kgr. de farine. Cette quantité infime de cuivre n'est pas décelable par la méthode que nous avons exposée.

CHAPITRE HUITIÈME.

DÉTECTION DU TRAITEMENT PAR L'ALUN DANS LES FARINES, PÂTES ET PAINS. LIMITES DE SENSIBILITÉ. STABILITÉ

1° Emploi de la teinture de bois de campêche.

L'utilisation de l'hématoxyline, ou de la teinture de bois de campêche pour la caractérisation de l'alun a été indiquée par LENTZ [36].

Nous avons utilisé dans nos essais une macération, pendant 6 heures, de bois de campêche au dixième dans l'alcool à 60°.

A. Essai sur une solution aqueuse d'alun. — Une prise d'essai de 3 cmc. de la solution d'alun est additionnée dans un tube à essais de 1 cmc. de réactif puis de 10 cmc. de solution saturée de chlorure de sodium : on obtient une coloration bleu-violacé.

Avec une solution d'alun à 5 p. 300.000 la réaction est encore faiblement positive. Avec des solutions plus diluées la réaction est douteuse ou négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc voisine de 5 p. 300.000, soit 1 p. 60.000.

B. Essai sur les farines. — Sur micro-Pekar sec on dépose deux gouttes de teinture alcoolique de bois de campêche.

Avec une farine à 5 p. 1.000 toute la masse est bientôt colorée en bleu-violacé.

Avec des farines moins concentrées en alun on distingue des

points bleus, d'autant plus rares et d'autant plus pâles que la concentration en alun est plus faible. Pour une concentration de 5 p. 200.000 les points bleus n'apparaissent qu'au bout de 1 à 2 minutes après l'imbibition complète de la farine. Au delà la réaction est négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc voisine de 5 p. 200.000, ou 1 p. 40.000, soit $L = \frac{D}{20}$.

La farine normale, traitée de la même façon, ne donne aucune coloration.

STABILITÉ. — Nous avons répété les mêmes essais sur la même farine conservée pendant 3 semaines dans les conditions normales déjà décrites.

A toutes les concentrations en alun indiquées, même à la concentration 5 p. 1.000, la réaction fut négative. Ce résultat ne doit pas nous surprendre : il se produit en effet un phénomène comparable à la fixation de l'alun sur la peau dans le tannage minéral ; ici l'alun se fixe sur le gluten et se trouve, par suite, dissimulé aux réactifs employés.

Si l'on isole le gluten par les moyens habituels et si, sur ce gluten, on fait tomber 1 à 2 gouttes de teinture de bois de campêche, on obtient une coloration bleu-violacé. Nous avons cherché la limite de sensibilité de la réaction effectuée de cette façon sur le gluten isolé.

Pour une concentration de 5 p. 100.000, la coloration bleu-violacé n'apparaît qu'après 10 minutes.

Enfin pour des concentrations plus faibles, la réaction est douteuse ou négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc voisine de 5 p. 100.000, ou 1 p. 20.000, soit $L = \frac{D}{10}$.

La farine normale traitée de la même façon donne une réaction négative.

NOTA. — a) En regardant au microscope le gluten d'une farine

à alun, traité par la teinture de bois de campêche, on distingue nettement des réseaux bleu-violacé.

b) Contrairement au gluten de la farine normale, le gluten de la farine à alun ne s'altère pas.

C. Farines delayées dans l'eau. — Une prise d'essai de 3 gr. de farine est additionnée de 3 cmc. d'eau distillée, 1 cmc. de teinture de bois de campêche et 10 cmc. de solution saturée de chlorure de sodium. On agite le tout vigoureusement.

Pour une concentration de 5 p. 1000 d'alun dans la farine, on obtient une coloration bleu-violacé immédiate. Pour des concentrations de plus en plus faibles, la coloration apparaît au bout d'un temps de plus en plus long.

Pour une concentration de 5 p. 50.000 il faut attendre 10 minutes.

Au-delà, la réaction est douteuse ou négative, même après 20 minutes d'attente.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité peut donc être fixée aux environs de 5 p. 50.000 ou 1 p. 10.000, soit $L = \frac{D}{5}$.

La farine normale, dans les mêmes conditions, ne donne lieu à aucune coloration.

En traitant la farine par macération et filtration et en opérant la réaction sur le filtrat on n'augmente pas la sensibilité de la réaction.

Une prise d'essai de 10 gr. de farine est mise à macérer avec 30 cmc. d'eau distillée pendant 4 heures. On filtre. A 3 cmc. de filtrat on ajoute 1 cmc. de teinture de bois de campêche et 10 cmc. de solution saturée de chlorure de sodium.

Pour une concentration de 5 p. 1.000 d'alun dans la farine, on a, immédiatement, une coloration bleu-violacé. Pour une concentration de 5 p. 20.000 on a encore une coloration au bout de 3 à 4 minutes.

Pour des concentrations plus faibles la réaction est douteuse ou négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc voisine de 5 p. 20.000 ou 1 p. 4.000, soit $L = \frac{D}{2}$.

La farine normale, traitée de la même façon, donne une réaction négative.

D. Essai sur les pâtes. — Nous avons essayé également la réaction à la teinture de bois de campêche sur les pâtes après pétrissage, et aussi après pétrissage et fermentation.

SENSIBILITÉ. — Dans les deux cas la limite de sensibilité a été trouvée sensiblement la même, aux environs de 5 p. 80.000, soit $L = \frac{D}{8}$.

E. Essai sur les pains. — *TECHNIQUE I.* — Une prise d'essai de 3 gr. de pain séchée et pulvérisée est introduite dans un tube à essais avec 3 cmc. d'eau distillée, 1 cmc. de teinture de bois de campêche et 10 cmc. de solution saturée de chlorure de sodium. On agite et on observe la coloration après 1 à 2 heures.

Avec le pain de farine normale la coloration est jaune-orangé. Avec le pain de farine suffisamment riche en alun la coloration est bleu-violacé.

SENSIBILITÉ. — On peut ainsi déceler l'alun dans le pain jusqu'à une concentration qui correspond environ à 1 p. 4.000 de ce produit dans la farine, soit $L = \frac{D}{2}$.

Sur les pains rassis on obtient les mêmes résultats qu'avec le pain frais mais il est nécessaire d'attendre plus longtemps pour observer la coloration : 4 heures au lieu de 1 à 2 heures.

TECHNIQUE II. — Une prise d'essai de 10 gr. de pain frais ou rassis est mise à macérer pendant 12 heures avec environ 30 cmc. d'eau distillée. On filtre et concentre le filtrat au bain-marie de façon à obtenir environ 3 cmc. sur lesquels on fait la réaction comme précédemment.

On a obtenu la même limite de sensibilité que dans l'essai précédent soit : 1 p. 4.000 d'alun dans la farine.

Le pain de farine normale, traité de la même façon, donne une réaction négative.

Nous avons essayé, aussi de caractériser l'alun sur les cendres de la farine ou du pain, mais dans les deux cas les produits normaux (farine normale et pain de farine normale) donnaient des résultats positifs tout comme la farine à alun ou le pain préparé avec cette farine. Cette technique n'est donc pas utilisable pour la recherche de l'alun.

LENTZ [56] a proposé une recherche micro-chimique par la technique suivante : les cendres sont traitées par l'acide chlorhydrique pour séparer la silice ; on filtre bouillant, on précipite par l'ammoniaque. Le précipité, lavé, est dissous dans un peu d'acide chlorhydrique ; la solution est évaporée à sec. Le résidu est délayé avec un peu d'eau ; on met une gouttelette de la solution sur lame et on ajoute une parcelle de bisulfite de potasse ; la présence de l'aluminium se traduit par la formation de cristaux octaédriques d'alun.

Nous avons essayé cette réaction, mais nous ne l'avons pas trouvée avantageuse ; sur le pain les cristaux de chlorure de sodium s'agglomèrent et se confondent avec ceux d'alun.

Deux procédés, utilisant également comme nous, le bois de campêche comme réactif sont décrits dans le *Traité de Toxicologie* de OGIER et KOHN-ABREST [95].

PROCÉDÉ HORSLEY : Le pain est trempé pendant 5 minutes dans une solution contenant du carbonate d'ammoniaque et de la teinture alcoolique de bois de campêche : on laisse ensuite l'échantillon sécher à l'air. Si le pain ainsi traité contient de l'alun, ou du fer, il prend une teinte bleue ; par addition d'acide acétique, la teinte vire au bleu sale si le pain contient du fer, et au rouge jaunâtre, s'il renferme de l'alun.

Nous avons trouvé qu'après trempage et séchage à l'air, le pain normal prenait une faible coloration violette, le pain à

alun, une coloration bleue ; après addition d'acide acétique, tous deux prenaient une teinte jaunâtre.

Ce procédé ne semble donc pas utilisable, du moins dans les conditions indiquées par l'auteur.

PROCÉDÉ HADOW.— Le pain de farine normale trempé pendant 12 heures dans une décoction de bois de campêche et exposé au contact de l'air, prend une coloration orangée ; le pain qui contient de l'alun devient pourpre.

Nous avons préparé une décoction de bois de campêche à 5 p. 100, en maintenant l'ébullition 20 minutes. Le pain normal traité par ce réactif, suivant la technique de Hadow, a pris une coloration marron clair ; le pain renfermant de l'alun a pris une coloration marron foncé, ce qui ne permet pas de les différencier avec sécurité.

2^e Recherche spéciale de l'aluminium.

La technique que nous avons indiquée pour la détection de l'alun (emploi de teinture de bois de campêche) est très avantageuse au point de vue sensibilité et rapidité d'exécution, mais elle n'est pas absolument spécifique : l'étain, le cuivre, etc..., donnent des réactions analogues. Il peut être nécessaire de confirmer la présence de l'*aluminium* par une réaction spécifique ; c'est dans ce but que nous avons étudié la méthode citée par Ogier et Kohn-Abrest, et qui utilise la formation de bleu de Thénard par la réaction bien connue de l'oxyde d'aluminium avec un sel de cobalt.

TECHNIQUE.— Après un certain nombre d'essais, nous nous sommes arrêtés à la technique suivante :

Une prise d'essai de 20 gr. de farine est mélangée avec 2 gr. de nitrate de potassium et 4 gr. de carbonate de sodium. Le produit est calciné au moufle. Les cendres sont reprises par de l'acide azotique au demi ; on filtre et on précipite par l'ammoniaque.

La précipitation est rendue plus complète en maintenant la liqueur au bain-marie pendant un quart d'heure environ. On

laisse refroidir ; on filtre. Le filtre supportant le précipité est mis dans une capsule de platine et incinéré au rouge sombre, ce qui demande environ 10 minutes : l'ammoniaque qui gêne la réaction est complètement chassée pendant cette opération

Sur les cendres refroidies on fait tomber une goutte de solution diluée de nitrate de cobalt, on chauffe de nouveau 10 minutes au rouge sombre et on observe le résultat : en présence d'aluminium en quantité suffisante, il se manifeste la coloration bleue, caractéristique du bleu de Thénard. Il n'y a pas à redouter les réactions similaires secondaires susceptibles de fausser les résultats.

A. Essai sur les farines. — Nous avons toujours opéré sur une prise d'essai de 20 gr., des expériences préliminaires nous ayant montré qu'une prise d'essai inférieure était insuffisante.

Avec une farine à 50 p. 100.000 la réaction est nettement positive.

Avec une farine à 50 p. 200.000 la réaction est encore positive, mais pour des concentrations plus faibles, la réaction est douteuse ou négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc 50 p. 200.000, ou 5 p. 20.000, soit $L = \frac{D}{2}$.

La farine normale, traitée de la même façon, donne une réaction négative.

B. Essai sur le pain. — La recherche sur le pain a été effectuée par la même technique que pour la farine sur 20 gr. de mie.

Un pain de farine à 50 p. 100.000 a donné une réaction positive ; pour des concentrations plus faibles en *alun*, la réaction est négative.

La limite de sensibilité est donc 50 p. 100.000 ou 1 p. 2.500 ; soit $L = D$.

Le pain de farine normale examiné de la même façon a donné une réaction négative.

CHAPITRE NEUVIÈME.

DÉTECTION DU TRAITEMENT PAR LE CHLORURE D'ÉTAIN DANS LES FARINES, PÂTES ET PAINS. LIMITES DE SENSIBILITÉ. STABILITÉ

Nous avons trouvé que le réactif le plus sensible pour la recherche du chlorure d'étain dans les farines, pâtes et pains, était le réactif sulfo-molybdique de Denigès.

Préparation du réactif [31]. — Dissoudre à chaud 10 gr. de molybdate d'ammonium dans 100 cmc. d'eau ; après refroidissement, ajouter 100 cmc. d'acide sulfurique pur.

Conserver le réactif en flacons de verre ; si le liquide bleuit au bout d'un certain temps, le décolorer par la quantité strictement nécessaire de solution étendue de permanganate de potassium.

Emploi du réactif. — Dans un tube à essai on met 2 cmc. de réactif sulfomolybdique ; on ajoute 1 à 2 gouttes de la solution de chlorure stanneux ; on obtient aussitôt une coloration bleue.

A. Essai sur une solution de chlorure stanneux. — Avec une solution de chlorure stanneux à 1 p. 1.000, on obtient une coloration bleue très nette ; avec des solutions de plus en plus diluées on obtient une coloration bleue de plus en plus faible. Avec une solution à 1 p. 100.000, la coloration bleue est très faible, mais nettement perceptible.

Au delà la réaction est négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc voisine de 1 p. 100.000.

B. Essai sur les farines. — a) Sur micro-Pekar humide on dépose 1 à 2 gouttes de réactif sulfomolybdique.

Avec une farine à 5 p. 1.000 de chlorure stanneux, toute la masse se colore en bleu, presque immédiatement. Pour des concentrations en chlorure stanneux variant de 5 p. 10.000 à 5 p. 80.000 on obtient des piqûres bleues dont le nombre et l'importance varient avec la concentration en chlorure stanneux, mais dont l'apparition est encore immédiate.

Pour des concentrations en chlorure stanneux allant de 5 p. 100.000 à 5 p. 1.000.000 les piqûres, de moins en moins nettes à mesure que diminue la concentration en chlorure stanneux n'apparaissent plus qu'au bout de 1 minute environ.

Pour des concentrations plus faibles il faut attendre plus longtemps pour avoir une réaction qui est rendue douteuse par ce fait que la farine normale traitée dans les mêmes conditions se colore plus ou moins au bout d'un certain temps par suite de la réduction du réactif.

SENSIBILITÉ. — Si l'on ne considère comme positifs que les résultats obtenus au bout d'une minute au plus, la farine normale donne une réaction négative et nous pouvons fixer la limite de sensibilité de la réaction aux environs de 5 p. 1.000.000 ou

1 p. 200.000, soit $L = \frac{D}{50}$.

b) On peut aussi, avec avantage, opérer sur les cendres : 5 gr. de farine sont additionnés de 5 cmc. de potasse à 30 p 100. On mélange intimement et on sèche à l'étuve à la température de 150 à 200°. Le produit est alors calciné au moufle, sans dépasser le rouge sombre, jusqu'à cendres blanches, (obtenues en une demi-heure environ) ; les cendres sont reprises par environ 10 cmc. d'eau distillée chaude ; on filtre, le filtrat est acidulé par l'acide chlorhydrique et additionné de grenaille de zinc ; cette réduction terminée, on évapore au bain-marie à environ 2 cmc. on ajoute goutte à goutte 1 cmc. d'acide sulfurique au demi et on évapore à nouveau pour chasser

l'acide chlorhydrique ce qui sensibilise la réaction. Dans 1 cmc. de réactif on fait tomber 3 gouttes de la solution ainsi obtenue : il se développe une coloration bleue plus ou moins intense suivant la proportion primitive de chlorure stanneux dans la farine.

Pour des concentrations variant de 5 p. 1.000 à 5 p. 50.000, la coloration bleue obtenue est très nette.

Pour une concentration de 500.000, la coloration obtenue est bleu-verdâtre.

Pour des concentrations plus faibles, les colorations obtenues sont simplement verdâtres et la réaction est douteuse ou négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc voisine de 5 p. 500.000, ou 1 p. 100.000, soit $L = \frac{D}{50}$.

C. Essai sur les farines délayées dans l'eau. — Dans un tube à essai on met 2 gr. de farine ; on ajoute environ 3 cmc. d'eau distillée, 1 cmc. de réactif sulfomolybdique et on agite.

Avec une farine à 5 p. 1.000 de chlorures tanneux on obtient une coloration bleue immédiate.

Avec une farine à 5 p. 10.000 la coloration apparaît après 30 secondes à 1 minute.

Plus la concentration en chlorure stanneux est faible, plus la réaction est longue à se manifester.

Pour une concentration de 5 p. 20.000 la coloration bleue apparaît après 3 à 4 minutes.

Pour une concentration de 5 p. 30.000 la réaction est douteuse après 5 minutes. Au delà, la réaction est négative, même après une heure.

La farine normale, traitée dans les mêmes conditions, donne une réaction négative, même après une heure.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité, dans ces conditions, est donc voisine de 5 p. 20.000, ou 1 p. 4.000, soit $L = \frac{D}{2}$.

OBSERVATIONS. — Par contre, si on essaye la réaction sur le liquide provenant de la macération après 3 ou 4 heures d'attente, la réaction est négative, même avec la farine à 5 p. 1.000 de chlorure stanneux. Il est donc essentiel d'effectuer la réaction sans délai sur la farine délayée dans l'eau.

STABILITÉ. — La même farine examinée après 8 semaines a donné la même limite de sensibilité pour la réaction considérée.

D. Essai sur les pâtes. — Nous avons répété cet essai sur les pâtes après pétrissage, et aussi après pétrissage et fermentation.

SENSIBILITÉ. — Dans les deux cas la limite de sensibilité a été trouvée sensiblement égale à 5 p. 100.000, soit $L = \frac{D}{10}$.

E. Essai sur les pains. — Nous avons préparé des pains avec de la farine contenant 50 p. 100.000 de chlorure d'étain ; la recherche a été effectuée comme dans le cas de la farine.

I. — *Pain frais.*

a) Une prise d'essai de 3 gr. de mie de pain est placée sur un verre de montre ; on ajoute 3 gouttes de réactif sulfomolybdique : on obtient une coloration bleue immédiatement ou après 1 à 2 minutes.

Le pain de farine normale traité de la même façon ne donne pas de coloration.

b) Une prise d'essai de 10 gr. de mie est triturée dans un verre avec 30 cmc. d'eau ; on laisse macérer 10 à 15 minutes en agitant de temps en temps. On filtre. Dans un tube à essai on met 2 cmc. de réactif sulfomolybdique et on ajoute 3 gouttes du liquide filtré. Après deux ou trois minutes on voit apparaître la coloration bleue.

Le pain de farine normale traité de la même façon ne donne lieu à aucune coloration.

c) On peut enfin opérer sur les cendres de 5 gr. de pain exactement comme nous avons fait pour la farine.

SENSIBILITÉ. — On peut déceler le chlorure d'étain dans les pains par les réactions a) et b) jusqu'à une concentration qui correspond à environ 5 p. 20.000 de ce produit dans la farine,

soit $L = \frac{D}{2}$.

Par la réaction c) on peut déceler jusqu'à une concentration de 5 p. 350.000 ou 1 p. 70.000, soit $L = \frac{D}{35}$.

II. — *Pain rassis.*

Sur du pain fabriqué depuis 1 à 2 jours : les réactions a) et b) sont négatives.

La réaction c) est positive, et la limite de sensibilité de la réaction de détection est la même que pour le pain frais.

Le pain de farine normale donne une réaction négative dans tous les cas.

NOTA. — Le chlorure d'étain n'a pas été utilisé jusqu'ici à notre connaissance dans la panification ordinaire ; son emploi a surtout été signalé dans la fabrication du pain d'épices [75].

Essais complémentaires.

Nous avons jugé utile dans chacune de nos séries d'essais de pratiquer sur les constituants de la pâte, autres que la farine (eau, sel et levure de boulangerie) les réactions de détection, par les mêmes méthodes que celles utilisées pour déceler les traitements chimiques.

Dans aucun cas nous n'avons obtenu de résultats positifs.

Nous signalerons simplement que le brome et le bore ont pu être caractérisés, mais en opérant sur des prises d'essais beaucoup plus considérables que celles employées en panification.

QUATRIEME PARTIE

Caractérisation spéciale du Bore et du Brome.

CHAPITRE PREMIER

RECHERCHE DU BORE

Les réactions que nous avons utilisées pour la détection du perborate de sodium dans les farines et les produits qui en dérivent, ne présentent pas un caractère de spécificité absolue ; nous avons jugé utile, par suite, de donner une méthode spécifique permettant de confirmer la présence du bore dans les produits examinés, et, suivant la règle que nous avons adoptée, nous avons déterminé la sensibilité de cette méthode, dans les conditions où nous l'avons utilisée.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE. — Nous avons adopté la méthode de BERTRAND et AGULHON [8] qui consiste à isoler le bore sous forme d'éther méthylique, qu'on sépare par distillation ; le distillat est saponifié et l'acide borique y est décelé au moyen du papier au curcuma.

TECHNIQUE. — Une prise d'essai de 3 gr. de farine ou de pain est mélangée avec 1 cmc. de solution de NaOH normale ; le produit obtenu est calciné au four à moufle, sans dépasser le rouge sombre, jusqu'à obtention de cendres blanches, ce qui demande de 2 à 3 heures.

Les cendres sont introduites dans un petit ballon de 125 cmc. On ajoute, pour 0 gr. 50 de cendres, 1 cmc. d'acide sulfurique concentré et 10 cmc. d'alcool méthylique pur.

Le ballon étant muni d'un tube de distillation avec réfrigérant descendant, on le chauffe au bain marie, et on recueille l'alcool méthylique, mélangé de borate de méthyle dans deux petits ballons renfermant chacun 0 cmc. 20 d'une solution d'hydroxyde de sodium N/4, exempte de bore. Lorsque la distillation est terminée, on ajoute encore dans le ballon 5 cmc. d'alcool méthylique (pour 0 gr. 50 de cendres) et l'on distille à nouveau.

Dans ces conditions, la totalité du bore est entraînée à l'état d'éther méthylique.

Le contenu des ballons est évaporé à sec au bain-marie ; pendant cette évaporation l'éther méthylique est complètement saponifié, le bore restant à l'état de borate de sodium avec un très petit excès d'alcali ; ce résidu alcalin est neutralisé par l'acide chlorhydrique, étendu de son volume d'eau, le liquide obtenu est transvasé dans une petite capsule de porcelaine de 3 cm. de diamètre. Le volume du liquide, y compris les eaux de lavage, ne doit pas être supérieur à 1 cmc., on place alors le long de la paroi de la capsule une bandelette de papier au curcuma (1) de telle façon qu'il en dépasse environ un demi-centimètre hors du bec, puis on recouvre d'un verre de montre.

Après un laps de temps qui peut varier entre quelques minutes ou plusieurs heures, l'extrémité du papier, hors de la capsule, se colore en rouge. La couleur vire au bleu par trempage dans l'ammoniaque au dixième.

1. Préparer une teinture en faisant macérer à froid pendant 24 heures de la poudre de racine de curcuma dans 10 fois son poids d'alcool à 60°.

Imprégner avec cette teinture filtrée, des bandes de papier Berzelius ; débarrasser les bandes de l'excès de teinture par un passage rapide dans l'alcool à 95° et sécher à l'air libre. On a ainsi un papier de teinte jaune très claire, que l'on découpe en bandelettes de 35 mm. sur 3 mm. Conserver à l'obscurité (BERTRAND-AGULHON).

A. Essai sur une solution de perborate de sodium. — Nous avons essayé la méthode précédente en opérant sur des prises d'essai de 1 cmc. de solutions de perborate de sodium de concentrations de plus en plus faibles. Chaque échantillon était, après évaporation, soumis à la distillation en présence d'acide sulfurique et d'alcool méthylique et le bore caractérisé dans le distillat après saponification au moyen du papier de curcuma comme nous venons de l'indiquer.

Avec une solution de perborate à 1 p. 1.000, la réaction est positive : le papier se colore au bout de 5 à 10 minutes. Au fur et à mesure que la concentration décroît, la coloration du papier est de plus en plus longue à se manifester ; pour une concentration de 1 p. 100.000, il faut attendre 15 minutes, pour une concentration de 1 p. 200.000, il faut environ 30 minutes à 1 heure. La réaction est encore positive pour une concentration de 1 p. 900.000 : elle met 12 heures à se manifester.

Au delà, la réaction est négative.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc égale à 1 p. 900.000, pour une prise d'essai de 1 cmc. Ce résultat correspond effectivement à la limite indiquée par les auteurs de la méthode.

B. Essai sur les farines. — Nous avons appliqué la méthode de recherche du bore aux farines en suivant la technique décrite plus haut et en opérant toujours sur une prise d'essai de 3 gr.

Pour une concentration de 1 p. 1000 en perborate, la farine donne une réaction positive qui se manifeste au bout de 15 à 30 minutes.

Pour une concentration de 1 p. 100.000 il faut attendre 1 heure à 1 h. 1/2.

Pour une concentration de 1 p. 600.000 la réaction est encore positive mais seulement après 12 heures d'attente. Pour des concentrations plus faibles, la réaction est douteuse ou négative, même après 12 heures.

SENSIBILITÉ. — La limite de sensibilité est donc voisine de

1. p. 600.000, la prise d'essai étant de 3 gr. et l'examen du papier étant fait au bout de 12 heures, soit $L = \frac{D}{6}$.

Nous avons répété le même essai sur une farine normale ; pour une prise d'essai de 3 gr. la réaction a été négative au bout de 12 heures.

Pour une prise d'essai de 5 gr. la réaction a été douteuse après 12 heures ; enfin pour une prise d'essai de 10 gr., elle a été positive après le même délai.

Pour distinguer une farine normale d'une farine additionnée de perborate à la dose habituelle, il est donc nécessaire d'opérer la recherche du bore sur une prise d'essai de 3 gr., l'examen du papier étant effectué au minimum 1 h. 1/2 et au plus 12 heures après sa mise en contact avec la solution de perborate obtenue comme il a été dit.

C. Essai sur le pain. — Nous avons préparé du pain avec une farine contenant un gramme p. 100.000 de perborate de soude et nous l'avons examiné en suivant la technique déjà décrite.

En opérant sur 3 gr. de pain nous avons eu un résultat positif après 12 heures ; en opérant sur 5 gr., le papier s'est coloré au bout de 4 heures ; enfin la prise d'essai étant de 10 gr. de pain, le papier se colore au bout d'un temps qui varie entre 30 minutes à 1 heure.

Le pain de farine normale a été examiné de la même façon : pour une prise d'essai de 3 gr. la réaction est négative, même après 12 heures ; pour une prise d'essai de 5 gr. elle est douteuse après le même temps ; enfin si on opère sur 10 gr. elle est positive après 8 à 10 heures.

Pour distinguer le pain normal du pain de farine traitée au perborate, il est donc nécessaire d'opérer : soit sur 3 gr. de pain et d'attendre 12 heures, soit sur 5 gr. et d'attendre 5 heures avant d'examiner l'action sur le papier au curcuma.

D. Essais complémentaires. — Nous avons tenu d'autre part

à effectuer la recherche du *bore* dans les autres constituants du pain : eau, sel, et levure.

a) *Eau du robinet*. — Nous avons opéré sur le résidu obtenu par évaporation d'une certaine quantité d'eau en présence de soude, employée à raison de 1 cmc. de NaOH normale pour 100 cmc. d'eau. En opérant sur 200 cmc. d'eau, le résultat a été négatif après 12 heures ; avec 500 cmc. d'eau on a obtenu un résultat douteux après 12 heures ; avec 800 cmc. d'eau, la réaction a été positive après le même laps de temps.

Enfin, en employant 1.000 cmc. d'eau, la réaction positive se manifeste au bout de 8 heures. Il est bien évident que, d'après, ces résultats, la quantité d'eau du robinet contenue dans une prise d'essai de 3 gr. de pain ne peut troubler nos essais de recherche du perborate ajouté à la farine.

b) *Sel*. — Nous avons examiné le sel fin, le sel ordinaire et un échantillon de sel terreux.

Le chlorure de sodium gênant la réaction de recherche du bore, nous avons essayé de détruire la molécule de NaCl de la façon suivante :

Le sel est calciné au rouge dans le four à moufle, en présence de carbonate d'ammonium. Il se forme ainsi du chlorure d'ammonium, qui se volatilise, du carbonate et du borate de sodium qui restent dans le résidu obtenu.

Pour le sel fin, après 12 heures, avec des prises d'essais inférieures à 10 gr., la réaction est négative ; avec 10 gr. la réaction est douteuse après le même temps.

Pour le sel ordinaire, après 12 heures, sur une prise d'essai de 3 gr., la réaction est douteuse. Sur une prise d'essai de 5 gr., la réaction a été positive après 5 heures et sur 10 gr. après 2 heures.

Le sel terreux, après 12 heures, sur 1 gr., donne une réaction douteuse ; avec 2 gr. la réaction est positive après le même temps ; avec 5 gr. elle n'est positive qu'après 4 heures ; enfin pour 10 gr., elle est positive après 1 heure.

On peut voir, par ces chiffres, que le sel, même terreux aux

doses où il serait employé pour la fabrication du pain, ne serait pas susceptible de modifier les résultats de notre essai de présence anormale du bore dans le pain.

c) *Levure de boulangerie.* — La levure a été examinée en suivant exactement la technique indiquée pour la farine.

Il a fallu que la prise d'essai atteigne 5 gr. pour qu'on obtienne une réaction douteuse après 10 heures ; une prise d'essai de 10 gr. donne une réaction nettement positive, après 8 heures.

La levure n'est donc pas susceptible, elle non plus, d'introduire dans le pain suffisamment de bore pour faire suspecter une addition frauduleuse.

CHAPITRE DEUXIÈME

DOSAGE DU BROME

La recherche du brome dans les milieux organiques a été poursuivie depuis quelques années par différents auteurs, parmi lesquels il convient de citer MM. les Professeurs LABAT, [47] DENIGÈS-CHELLE [31] (Bordeaux) et DAMIENS [29] (Paris).

Nous avons recherché les conditions les meilleures d'application de ces méthodes au micro-dosage du brome dans les produits de meunerie et de boulangerie.

La méthode de Labat, par entraînement du brome libéré par oxydation à l'état de HBr , n'a pu être retenue en raison des résultats partiels auxquels elle conduit.

La préférence a été donnée en vue de nos déterminations quantitatives, au principe de la méthode Denigès-Chelle sensibilisée par Damiens.

Méthode. Une certaine quantité de substance (5 à 10 gr. farine ou pain), est pesée à la balance de précision et séchée à l'étuve à la température de $100-105^{\circ}$; elle est pulvérisée s'il y a lieu et mélangée au mortier avec 5 parties de nitrate de potassium et 10 parties de carbonate de sodium sec.

Le mélange est placé dans une capsule d'argent ou de platine et chauffé au début avec ménagement, ensuite on recouvre ce mélange d'une couche de quelques millimètres de carbonate de sodium sec pulvérisé dans le mortier où a eu lieu le broyage, de façon à réaliser une sorte de lavage à sec.

La capsule est alors chauffée au four à moufle au rouge sombre pendant un quart d'heure environ en la faisant tourner

de temps à autre de façon à ce que toutes les parties soient également chauffées.

Ceci fait on éteint le four et on laisse refroidir.

La masse saline est facilement dissoute dans l'eau chaude employée à raison de 100 cmc. pour 20 gr. de carbonate de sodium ; on laisse la solution en repos pendant 24 heures et on filtre à la température de 50°.

La solution obtenue contient du nitrate et du nitrite de potassium, du carbonate de sodium et les *halogènes à l'état de sels alcalins*.

On neutralise et acidule par l'acide nitrique, ajouté goutte à goutte au moyen d'un tube effilé, de façon à en avoir un excès de 1 cmc. environ, on ajoute alors un excès d'une solution de nitrate d'argent N/10. Le tout est porté à l'ébullition pendant environ 10 minutes puis placé au bain-marie, à l'obscurité pendant 3 heures. On laisse déposer le précipité à l'abri de la lumière jusqu'au lendemain. On sépare le précipité par filtration en lavant à cinq reprises par 50 cmc. d'eau distillée froide.

Au moyen d'une pissette à très faible débit, le précipité est rassemblé à l'aide de 3 ou 4 cmc. d'eau ; on ajoute 3 gouttes d'acide sulfurique pur et un fragment de zinc pur (zinc grenailé commercial, exempt de fer et arsenic). Les sels d'argent sont réduits et la solution renferme les *halogènes à l'état d'hydracides ou de sels de zinc*. On filtre. L'argent réduit est lavé plusieurs fois ; les liqueurs sont reçues dans un tube à réaction ; on amène leur volume à 10 cmc. et on fait la réaction Denigès-Chelle.

A cet effet on ajoute :

0 cmc. 4 d'acide chlorhydrique pur (1),

2 cmc. d'acide sulfurique pur,

On laisse refroidir, puis on ajoute :

0 cmc. 4 de solution de chromate de potassium au 1/10.

On laisse en repos 10 minutes et on ajoute alors :

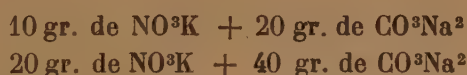
1. Les réactifs ont été purifiés d'après la méthode donnée par DAMIENS [29].

2 cmc. de réactif de Denigès-Chelle (fuchsine sulfurique) (1) et 2 cmc. de chloroforme pur.

On agite vivement pendant 30 secondes et on abandonne au repos 2 à 3 minutes, après quoi on regarde la teinte ; en présence de brome le chloroforme présente une coloration violacée plus ou moins accentuée. Le dosage s'effectue par comparaison avec des tubes témoins, préparés au moment du besoin à l'aide d'une solution de KBr à 148 milligr. 87 par litre (soit 100 milligr. de brome dans 1.000 cmc. d'eau distillée).

Cette méthode permet de doser le brome pour des quantités comprises entre 0 mgr. 005 et 0 mgr. 100. Au-dessus de cette limite les colorations sont difficiles à distinguer.

Contrôle des réactifs. — Nous avons, avant toute autre expérience, effectué un essai à blanc avec les deux mélanges suivants :



Dans les deux cas la réaction a été négative.

Contrôle de la méthode pour le dosage du brome dans les farines. — Nous avons tenu à expérimenter la méthode dans les conditions où nous devons l'employer ; pour cela nous avons introduit dans une farine normale une quantité connue de brome, sous forme de bromure de potassium, et nous avons procédé à l'examen de la farine au moyen de la méthode précédemment décrite.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

		Brome en milligrs.	
		introduites	trouvées
Prise d'essai en gr.	2	3	2
	2	3	3
	3	4	4
	3	4	4

Les premières déterminations que nous avons faites étaient entachées d'une erreur qui tenait à notre expérience ; mais comme le montrent nos derniers essais on arrive assez rapidement à des résultats très satisfaisants.

Destruction des matières organiques. — Etant donné l'avantage qu'il y a toujours dans de semblables recherches à opérer sur une quantité de matière aussi réduite que possible, nous nous sommes demandés si l'on ne pouvait pas dans ce cas particulier, réduire les quantités de nitrate de potassium et de carbonate de sodium, employées pour la destruction de la matière organique.

Nous avons fait une série d'essais en employant une quantité constante du mélange : soit 5 gr. d'azotate de potassium et 10 gr. de carbonate de sodium pur avec des quantités variables de farine contenant des proportions diverses de brome.

Nos résultats sont contenus dans le tableau suivant :

		Brome en milligr. ajouté à l'état de KBr.			
		0,01	0,02	0,05	0,10
Prise d'essai en gr.	1	0,01	0,02	0,05	0,10
	2	0,01	0,02	0,05	0,10
	3	0,01	0,02	0,05	0,10
	4	0,01	0,02	0,05	0,10
	5	0	0	0,03	0,05
	10	0	0	0	0
		Brome trouvé (Résultats en milligr.)			

Ces chiffres montrent que jusqu'à 4 gr. de prise d'essai de farine ou de pain, on peut réduire le mélange salin (nitrate de potassium et carbonate de sodium) ; ce qui fait pour 1 gr. de prise d'essai de farine ou de pain, 1 gr. 25 de nitrate de potassium et 2 gr. 50 de carbonate de sodium.

Dans tous nos essais nous avons employé, par mesure de sécurité, des quantités de ce mélange un peu supérieures, soit

1 gr. 50 de nitrate de potassium et 3 gr. de carbonate de sodium.

A. — Dosage du brome dans le blé et ses produits de mouture.

1^o Blé tendre (Grain) ; humidité 14 p. 100.

Prise d'essai en gr.	Brome trouvé en mgr.	Brome en mgr. p. 100	
5	0,010	0,200	} Moyenne 0,212 (soit 2,12 par kg.)
10	0,025	0,250	
15	0,030	0,200	
20	0,040	0,200	

2^o Produits de la Mouture.

a) Farine.

Prise d'essai en gr.	Brome trouvé en mgr.	Brome en mgr. p. 100	
7	0,005	0,071	} Moyenne 0,075 (soit 0,75 par kg.)
10	0,008	0,080	
15	0,010	0,066	
20	0,015	0,075	

b) Remoulages.

Prise d'essai en gr.	Brome trouvé en mgr.	Brome en mgr. p. 100	
5	0,025	0,500	} Moyenne 0,450 (soit 4,50 par kg.)
10	0,045	0,450	
15	0,065	0,430	
20	0,085	0,420	

c) Sons.

Prise d'essai en gr.	Brome trouvé en mgr.	Brome en mgr. p. 100	
1	0,010	1,00	} Moyenne 1,330 (soit 13,30 par kg.)
2	0,030	1,50	
5	0,070	1,40	
7	0,100	1,43	

d) *Germes.*

Prise d'essai en gr.	Brome trouvé en mgr.	Brome en mgr. p. 100	
4	0,010	0,250	} Moyenne 0,29 (soit 2,95 par kg.)
5	0,015	0,300	
10	0,030	0,300	
15	0,050	0,330	

3° Sel.

Prise d'essai solubilisée dans 10 cmc. d'eau distillée.

a) *Sel fin.*

Prise d'essai en gr.	Brome trouvé en mgr.	Brome en mgr. p. 100	
1	0,015	1,500	} Moyenne 1,850 (soit 18,50 par kg.)
2	0,040	2,000	
5	0,100	2,000	
5	0,095	1,900	

b) *Sel ordinaire.*

Prise d'essai en gr.	Brome trouvé en mgr.	Brome en mgr. p. 100	
1	0,035	3,500	} Moyenne 3,395 (soit 33,95 par kg.)
2	0,065	3,250	
2	0,070	3,500	
3	0,100	3,330	

c) *Sel terreux.*

Prise d'essai en gr.	Brome trouvé en mgr.	Brome en mgr. p. 100	
0,25	0,035	14,00	} Moyenne 14,50 (soit 145,00 par kg.)
0,25	0,040	16,00	
0,50	0,070	14,00	
0,50	0,070	14,00	

4° Levure.

Prise d'essai en gr.	Brome trouvé en mgr.	Brome en mgr. p. 100	
5	0,010	0,200	} Moyenne 0,165 (soit 1,65 par kg.)
5	0,008	0,160	
10	0,015	0,150	
10	0,015	0,150	

5° Eau ordinaire.

Prise d'essai, évaporée au bain-marie en présence de KOH normale ; résidu neutralisé par HCl.

Prise d'essai en cme.	Brome trouvé en mgr.	Brome en mgr. p. 100	Moyenne 0,052 par litre.
300	0,015	0,050	
500	0,025	0,050	
800	0,045	0,056	
1000	0,055	0,055	

B. — Dosage du brome dans une farine avec bromate de potassium : 2 gr. 10 p. 100 mgr.

Prise d'essai en gr.	Brome en mgr.				
	théorique	trouvé	normal	réel	
1	0,010	0,010	0	0,010	Moyenne 0,96 p. 100 (soit 9,60 par kg.)
3	0,030	0,030	0	0,030	
5	0,050	0,050	0	0,050	
8	0,080	0,075	0,006	0,069	

La quantité de *brome* (ajoutée sous forme de bromate de potassium) était de l'ordre de 1 gr. p. 100 mgr. de farine. Celle-ci en renfermait normalement 0 gr. 075.

La quantité retrouvée à l'analyse (déduction faite du brome normal) étant de 0 gr. 960, on voit que la précision de la méthode est sensible avec une approximation de 4 p. 100.

C. — Dosage du brome dans le pain normal.

a) *Mie*,

Prise d'essai en gr.	Brome trouvé en mgr.	Brome en mgr. p. 100	Moyenne 0,083 (soit 0,83 par kg.)
8	0,007	0,087	
10	0,009	0,090	
20	0,015	0,075	
25	0,020	0,080	

b) *Croûte.*

Prise d'essai en gr.	Brome trouvé en mgr.	Brome en mgr. p. 100	
8	0,008	0,0115	} Moyenne 0,103 (soit 1,03 par kg.)
10	0,010	0,0100	
20	0,020	0,0100	
25	0,025	0,0100	

Nous avons trouvé à l'analyse pour 100 gr. de mie 0 gr. 083 de brome et pour 100 gr. de croûte 0 mgr. 103.

Etant donné que le rapport $\frac{\text{croûte}}{\text{mie}}$ était sensiblement de $\frac{25}{75}$ dans le pain examiné, on calcule que 100 gr. de pain renferment 0 mgr. 0880. (Le rendement en pain était de 124 gr.)

Origine du brome. — Comme suite à nos recherches sur la teneur en brome des divers produits qui rentrent normalement dans la composition du pain (farine, eau, sel ordinaire et levure), nous avons cru intéressant de calculer les quantités théoriques de 100 parties de pain, de façon à les rapprocher des résultats que nous avons obtenus.

	gr.		Brome en mgr
Quantités	80,00	farine	0,0600
théoriques	0,81	sel ordinaire	0,0274
pour	0,81	levûre de boulangerie	0,0013
100 gr. de pain	48,00 cc.	eau ordinaire	0,0024
		Total.....	0,0911

On voit que la précision de la méthode est sensible dans le cas particulier avec une approximation de (0,0911 moins 0,0880) égal 0 mgr. 0031, soit 3,40 p. 100.

**D. — Dosage du brome dans un pain
avec bromate de potassium: 2 gr. 10 p. 100 kgr. de farine.**

a) *Mie.*

Prise d'essai en gr.	Brome en milligrammes			
	trouvé	normal	réel	
3	0,020	0	0,020	} Moy. 0,690 p. 100 (soit 6,90 p. kg.)
5	0,035	0	0,035	
8	0,060	0,006	0,054	
10	0,080	0,008	0,072	

b) *Croûte.*

Prise d'essai en gr.	Brome en milligrammes			
	trouvé	normal	réel	
3	0,025	0	0,025	} Moy. 0,844 p. 100 (soit 8,44 p. kg.)
5	0,050	0,005	0,045	
8	0,080	0,008	0,072	
10	0,100	0,010	0,090	

La quantité de brome (ajoutée sous forme de bromate de potassium) étant de 0 mgr. 7812 p. 100 gr. de pain et l'analyse nous ayant donné 0 mgr. 7285 de brome pour 100 gr. de pain (1) (dont le rapport $\frac{\text{croûte}}{\text{mie}}$ était sensiblement de $\frac{25}{75}$, pour un rendement de 128 gr.) le dosage a été obtenu dans cette recherche avec une approximation de (0,7812 moins 0,7285) égal 0 mgr. 0527 soit 6,78 p. 100.

Cet essai fait en outre ressortir qu'il n'y a pas eu de perte sensible du brome d'addition.

1. Le calcul de la répartition du brome dans le pain, en fonction des quantités trouvées dans la croûte et la mie, donne en effet :

Brome	{ 25 gr. de croûte	0,2110	} 0,7285
en milligr.	{ 75 gr. de mie	0,5175	

CINQUIÈME PARTIE

Observations concernant les essais de panification nécessités par nos recherches.

Nos travaux de recherches du traitement chimique des farines dans les pains ont nécessité des opérations de panification effectuées parallèlement sur la farine normale et la même farine traitée chimiquement.

Nous avons pensé qu'il pouvait y avoir quelque intérêt à compléter l'exposé de nos travaux par les remarques que nous avons faites concernant l'influence des divers traitements chimiques sur l'aspect et les qualités du pain.

1° Traitement de la farine par le peroxyde d'azote

D = 2 gr. p. 100 kgr.

- a) Gonflement de la pâte..... moins accentuée.
- b) Couleur de la mie..... blanc sale.
- c) Odeur et saveur du pain..... normales.
- d) Texture et développement..... compact.

2° Traitement de la farine par le chlore

D = 8 gr. p. 100 kgr.

- a) Gonflement de la pâte..... moins accentuée.
- b) Couleur de la mie..... blanc sale.
- c) Odeur et saveur du pain..... normales.
- d) Texture et développement..... compact.

3^o Traitement de la farine par le bromate de potassium

D = 2 gr. p. 100 kgr.

- a) Gonflement de la pâte..... normale, mais plus rapide.
- b) Couleur de la mie..... plus blanche,
- c) Odeur et saveur du pain..... normales,
- d) Texture et développement.... souple.

4^o Traitement de la farine par le persulfate d'ammonium

D = 5 gr. p. 100 kgr.

- a) Gonflement de la pâte..... normale, mais plus rapide.
- b) Couleur de la mie..... plus blanche.
- c) Odeur et saveur du pain..... normales.
- d) Texture et développement.... souple.

5^o Traitement de la farine par le perborate de sodium

D = 1 gr. p. 100 kgr.

- a) Gonflement de la pâte..... normale, mais plus rapide.
- b) Couleur de la mie..... plus blanche.
- c) Odeur et saveur du pain..... normales.
- d) Texture et développement.... souple.

6^o Traitement de la farine par le peroxyde de benzoyle

D = 2 gr. 50 p. 100 kgr.

- a) Gonflement de la pâte..... normale, mais plus rapide.
- b) Couleur de la mie..... plus blanche.
- c) Odeur et saveur du pain..... normales.
- d) Texture et développement.... plus souple.

7^o Traitement de la farine par le sulfate de cuivre

D = 5 gr. p. 100 kgr.

- a) Gonflement de la pâte..... accentuation marquée.
- b) Couleur de la mie..... blanche.
- c) Odeur et saveur du pain..... très bonnes,
- d) Texture et développement.... plus souple.

8° Traitement de la farine par le chlorure d'étain

D = 50 gr. p. 100 kgr.

- a) Gonflement de la pâte..... plus rapide.
- b) Couleur de la mie..... blanche.
- c) Odeur et saveur du pain..... normales.
- d) Texture et développement..... très souple.

9° Traitement de la farine par l'alun

D = 50 gr. p. 100 kgr.

- a) Gonflement de la pâte..... normale.
- b) Couleur de la mie..... très blanche.
- c) Odeur et saveur du pain..... normales.
- d) Texture et développement..... plus souple.

Ces résultats concordent pour la plupart avec ceux des divers auteurs qui ont étudié ces procédés.

Les trop faibles quantités de farines panifiées ne nous ont pas permis de tenir compte des résultats obtenus en ce qui concerne les rendements, lesquels, pour une même quantité de farine, ne font ressortir en réalité que l'eau retenue au cours de la cuisson ; à ce sujet BALLAND [6] a fourni des résultats comparatifs très concluants.

Tous nos essais ont été pratiqués avec une farine du même type (correspondant au poids à l'hectolitre de blés indigènes, récolte 1930, mouture du « Service des Vivres » de l'Armée).

Les proportions ont été les suivantes :

Farine.....	100 (humidité moyenne 14 p. 100)
Eau ordinaire.....	60
Sel ordinaire.....	1
Levure de boulangerie.....	1

La panification a été faite dans tous les cas par la méthode directe, c'est-à-dire : addition de farine à l'eau renfermant le sel et la levure, suivie d'un pétrissage de 10 minutes. Dans certains

cas, notamment par l'emploi des améliorants ou des aliments de levure, la durée du pétrissage a dû être abrégée.

La pâte a été abandonnée pendant 4 à 5 heures au repos à une température comprise entre 27° et 30°, (optima signalée par LOEB [57]) et soumise à un pétrissage de 5 minutes toutes les heures.

La cuisson a été faite à une température comprise entre 270° et 290°.

Résumé et Conclusions.

La nature complexe du grain de blé nous a conduit à une étude préalable des produits de mouture (origine et constitution) en tenant compte des conditions pratiques de leur fabrication. Notre attention a été particulièrement retenue par la farine entière, c'est-à-dire comprenant tout ce qui dans le grain n'est pas éliminé à l'état de sons.

L'éventualité de mise en mouture de blés ayant subi des traitements chimiques normaux ou des souillures accidentelles, a fait l'objet d'une revue sommaire critique, qui nous a paru devoir retenir l'attention des experts surtout lorsque l'origine des stocks de blé mis en mouture est inconnue.

I. — Notre attention s'est portée principalement sur l'ensemble des divers traitements chimiques des farines dont un historique nous a paru indispensable.

La classification que nous avons adoptée a été basée sur le but à atteindre : *blanchiment*, *maturation chimique des farines* et *amélioration du travail de la pâte*. Etant donné que certains de ces procédés sont susceptibles de réaliser ces trois points à la fois, il était nécessaire de chercher à préciser le mécanisme de leur action et de leur influence sur les éléments constitutifs de la farine entière.

Nous avons vu que l'action oxydante, qui conduit au blanchiment, s'exerce surtout sur le carotène et autres lipochromes de la matière grasse, contenus dans l'assise protéique et le germe du grain de blé.

Un soin particulier a été apporté à l'étude des méthodes de *détection* et de *recherche* dans les farines et les pains, ce qui

nous a conduit à préciser les limites de sensibilité en fonction des réactifs employés et de la stabilité des divers produits au cours de la conservation des farines et des opérations de panification.

Dans chaque catégorie nous avons indiqué la *dose limite de sensibilité (L)* par rapport à une *dose moyenne (D)* de produits chimiques, basée sur les pratiques industrielles.

II. — Au cours de ces recherches :

1^o Nous avons utilisé de nouvelles méthodes d'examen, applicables en série par *micro-Pekar*, ainsi que des *détections microscopiques*.

2^o En ce qui concerne les farines *persulfatées* nous avons montré que l'augmentation des sulfates par rapport à la farine normale témoin, était suffisante pour suspecter cette addition lorsque la réaction peroxydasique (susceptible de disparaître après environ deux mois) était négative. Cette remarque ne s'applique pas aux pains.

3^o Nous avons montré que pour sensibiliser la réaction peroxydasique dans le cas des *perborates* (lesquels s'hydrolysent en zone alcaline) il était nécessaire que la concentration en ions H^+ soit ramenée entre 7 et 5, par un acide organique, type tartrique ou citrique.

4^o Nous avons fait remarquer également les précautions qu'il y avait lieu de prendre pour sensibiliser chaque réaction, c'est ainsi que :

a) Dans le cas de l'*alun* il est nécessaire, au bout d'un certain temps, d'extraire le gluten pour déceler au microscope les réseaux bleu-violacés obtenus avec la teinture de bois de campêche. Nous avons indiqué en effet que l'alun, à la longue, paraissait être dissimulé et rendu beaucoup moins rapidement putrescible que le gluten humide de la farine normale témoin, (conservée dans les mêmes conditions), par une fixation protéique comparable à l'opération du tannage minéral.

b) Dans la détection de l'*étain* (introduit sous forme de chlorure d'étain, dans les farines, pour pains d'épices), il était nécessaire après avoir obtenu le chlorure d'étain dans les conditions décrites, d'ajouter 1 cmc. d'acide sulfurique au demi pour chasser l'HCl qui nuit à la sensibilité du réactif sulfomolybdique de Denigès.

5° Dans le micro-dosage du *brome*, par la méthode de Damiens, qui a été surtout appliquée par cet auteur aux tissus animaux, nous avons montré que pour les farines et pains, les quantités indiquées de nitrate de potassium et de carbonate de sodium pouvaient être réduites environ d'un tiers.

6° Nous avons montré que l'*extractif par l'éther* des farines et des pains ayant subi un traitement par les vapeurs nitreuses, le chlore ou le peroxyde de benzoyle était moins coloré que dans le cas de la farine normale ; d'autre part, l'examen de cet extractif, en capsule de quartz, à la lumière de Wood nous a montré une coloration nettement plus claire, comparativement à l'extractif de la farine normale-témoin, constatation qu'il nous a paru intéressant de signaler.

Enfin dans le cas particulier des *produits chlorés* nous avons constaté que le microdosage du chlore effectué sur l'extractif éthéré permettait de conclure avec certitude au traitement chimique dans la farine et même dans le pain.

Vu : le Président de la thèse,
GORIS.

Vu : le Doyen,
P. GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

BIBLIOGRAPHIE

1. ARBENTZ (E.). — Moyen de déceler les farines blanchies. *Ann. des Fals. et Fraudes*, 1926, p. 305 et *Mitteil Unters und Hygiène*, 1925, p. 200.
2. ARPIN (M.). — Blanchiment des farines. Rapport adressé au Syndicat de la Boulangerie de Paris, 1905.
3. ARPIN (M.). — Les procédés physiques et chimiques de traitement de la farine. *Ann. des Fals. et Fraudes*, 1929, p. 276.
4. ARPIN (M.) et KOHN-ABREST (E.). — Rapport sur l'addition des mélanges de bromate de potassium et persulfate d'ammonium aux farines, afin d'améliorer leur qualité boulangère, oct. 1930.
5. BALLAND (A.). — Le blanchiment des farines. *C. R. Acad. Sc.*, nov. 1904, *Bull. des Halles* et *Echo agricole*, nov. 1904; *Revue Serv. Intend. Milit.*, 1905, p. 75.
6. BALLAND (A.). — Note sur le rendement des farines en pain. *Revue Serv. Intend. Milit.*, 1901, p. 815.
7. BARATON (P.). — L'emmagasiner et la conservation des grains et des farines, 1929, p. 21.
8. BERTRAND (G.) et THOMAS (P.). — Guide de manipulations de Chimie biologique, 1913, p. 10.
9. BORDAS (F.). — Le blanchiment des farines. *Ann. des Fals. et Fraudes*, 1927, p. 413.
10. BREVET ALSOP. — Traitement de la farine pour la purifier et augmenter les qualités nutritives. *La Meunerie française*, 1904, p. 82.
11. BREVET ANDREWS et SYDNAY ANDREWS. — Perfectionnements apportés au conditionnement ou à l'amélioration de la qualité du grain, de la farine récemment moulue, de la semoule ou de leurs analogues. *La Meunerie française*, 1904, p. 150.
12. BREVET EYBERT. — Procédé pour améliorer, augmenter le ren-

- dement de la mouture et le blanchiment des farines. *La Meunerie française*, 1905, p. 82.
13. BREVET Turpin MERCIER. — Procédé et appareil pour améliorer, blanchir ou conditionner les farines, les blés et autres céréales. *La Meunerie française*, 1904, p. 174.
14. BREVET FRICHOT (E.). — Procédé pour stériliser et blanchir les céréales et les légumineuses alimentaires et leur farine. *La Meunerie française*, 1904, p. 291.
15. BRUÈRE (P.). — Remarques technologiques et documentaires sur le blé, la farine et les issues. *Journ. Pharm. et Chim.*, juillet 1931, t. XIV, p. 5.
16. BRUÈRE (P.). — Comité national d'Etudes politiques et sociales. Séance des 12 et 19 janvier 1931, tenue à la Cour de cassation sous la présidence de M. le Pr. Marchoux de l'Institut Pasteur (fascicules 437 et 438 sur l'Amélioration des farines).
17. BRUÈRE (P.). — Appréciation rapide des farines par touches colorimétriques. *Ann. Fals. et Fraudes*, 1925, p. 161.
18. BRUÈRE (P.). — Les états moléculaires et micellaires de la matière appliqués à la Chimie alimentaire et à celle de l'habillement. *Revue Serv. Intend. Milit.*, mars-avril 1925, p. 118.
19. BRUÈRE (P.). — Directives et matériel pour la surveillance des denrées alimentaires et la mise en application des mesures de contrôle et d'hygiène dans l'armée. *Bull. off. Pharm. de réserve*, 1929, p. 132.
20. BRUÈRE (P.). — Le traitement chimique des farines et le point de vue primordial de l'hygiène. *Bull. Acad. de Médec.*, 1930, p. 724.
21. BRUÈRE (P.). — Le traitement chimique des farines par gaz, vapeurs et produits chimiques. *Bull. Doct. en Pharm.*, 1931, p. 33.
22. BRUÈRE (P.). — Argumentation biochimique relative au traitement chimique des farines. *Bull. des Sc. Pharmacol.*, 1931, p. 122.
23. BRUÈRE (P.). — La chimie meunière et le vrai pain de France. *L'Hygiène sociale*, 10 et 25 février 1931.
24. BRUÈRE (P.) et MOGOS (M.). — Tableaux pour la recherche et la détection des produits utilisés dans la Chimie meunière. *Journ. Pharm. et Chimie*, t. XIII, juin 1931, p. 574.
25. COMITÉ NATIONAL d'Etudes politiques et sociales. Séance des 12 et 19 janvier 1931 (fasc. 437 et 438 sur l'Amélioration des farines).

26. CAZENEUVE. — *Bull. Acad. de Médec.*, 1930, p. 729.
27. CIRCULAIRE du Ministre de l'Agriculture du 8 mars 1926. Panification des blés humides. *Ann. des Fals. et Fraudes*, 1926, p. 179.
28. COUTIER-DUCLERC. — Rapport sur le blanchiment et la stérilisation des farines. Supplément du *Bull. des Halles*, mars 1905.
29. DAMIENS (A.). — Sur le brome existant normalement dans les tissus animaux. *Bull. Sc. Pharmacol.*, 1921, p. 37.
30. DARRACHE. — *Moderne Baking Powder*, Chicago, 1927, cité aussi par L. Weil : Levures chimiques et levains minéraux. *Ann. des Fals. et Fraudes*, 1929, p. 601.
31. DENIGÈS (G.). — Précis de chimie analytique, 1934.
32. DUNLAP (F.). — Maturation des farines. *Ann. des Fals. et Fraudes*, 1923, p. 50.
33. FLEURENT. — Le blanchiment des farines. *La Meunerie française*, 1904, p. 238.
34. FLEURENT. — Le blanchiment des farines. *La Meunerie française*, 1905, p. 266.
35. FLEURENT. — Sur le blanchiment des farines. *Bull. Soc. Chim de Paris*, 1906, p. 381.
36. FLEURENT. — L'amélioration des farines. Comité National d'Etudes politiques et sociales, fasc. 437, p. 29.
37. FREULON (R.). — Le procédé Agène. *Bull. des Anciens Elèves de l'Ecole française de Meunerie*, n° 9, mai 1928, p. 16.
38. GALIPPE, cité par Ogier (J.) et Kohn-Abrest (E.). — Chimie toxicologique, 1924, p. 732.
39. GRENIER (R.). — Contribution à l'étude du blanchiment et de la stérilisation des farines. Rapport présenté à la Soc. des Agriculteurs de France le 27 mars 1905.
40. GRENIER (R.). — Le blanchiment des farines. Rapport présenté à la Soc. des Industries agricoles de la Soc. Agriculteurs de France le 19 mars 1906.
41. GRENIER (R.). — Influence du blanchiment sur la qualité des farines. Rapport présenté à la Soc. des Agriculteurs de France le 25 mars 1907.
42. GUÉRIN (P.). — Recherches sur le développement du tégument séminal et du péricarpe des graminées. Thèse Doc. ès-Sc. naturelles. Paris, 1899.
43. HADOW, cité par Ogier (J.) et Kohn-Abrest. — Chimie toxicologique, 1924, t. I, p. 735.

44. JAVILLIER (M.). — Doit-on décolorer et maturer artificiellement les farines ? *Ann. des Fals. et Fraudes*, 1925, p. 580.
45. JØRGENSEN (G.). — Sur les méthodes analytiques applicables pour déceler les farines artificiellement blanchies. *Ann. des Fals. et Fraudes*, 1929, p. 471.
46. JOURNAL OFFICIEL, mars 1931, cité par *Ann. des Fals. et Fraudes*, 1931, p. 177.
47. LABAT (A.). — Introduction à l'étude de la présence du brome dans les organes de l'homme. Thèse Doct. Bordeaux, 1912 ; *C. R. Ac. Sciences*, 156, 1913, p. 255.
48. LABAT (A.). — Le pain chimique. Toxicologie et hygiène. *Bull. Soc. Pharm.* Bordeaux, 1931, p. 122.
49. LAPICQUE-LEGENDRE. — L'amélioration du pain de guerre par neutralisation des ferments du son. *C. R. Acad. Sc.*, t. 165, p. 316, 22 août 1917.
50. LAROUSSE AGRICOLE, publié sous la direction de CHANGRIN (E.) et DUMONT (R.), 1921.
51. LEGENDRE (R.). — Conservation des grains et issues de céréales. *La Meunerie française*, 1928, p. 83.
52. LEGENDRE (R.). — Application aux céréales de la notion de pH. *Recherches et Inventions*, 1929, p. 69.
53. LEGENDRE (R.). — La conservation des céréales. *Recherches et Inventions*, 1929, p. 152.
54. LEGENDRE (R.). — Application de la notion du pH à la conservation des céréales. Communication faite devant la Ligue nationale de lutte contre les ennemis des cultures le 19 février 1931.
55. LECOQ (R.). — I. Chimie et vitamines ; II. Les levures du point de vue biologique et industriel. *Bull. Doct. en Pharm.*, 1931, p. 45.
56. LENTZ. — Nachweis von alun in Mehl — und Brot. Apoth. 7 tg., 1911, d'après *Journ Pharm. et Chim.*, 1912, p. 122.
57. LOEB (J.). — Etudes des phénomènes diastasiques dans les farines de froment et contribution à l'étude de la fermentation panaire. Thèse Doct. ès-sciences, Strasbourg, 1930.
58. KAYSER, cité par Grenier (R.), *loc. cit.* [39].
59. KLING (A.). — De l'emploi en boulangerie, des produits dits : « améliorants » des farines. *Bull. Acad. de Médec.*, 1930, p. 526.
60. KLING (A.). — Les traitements chimiques des farines en meunerie. *Bull. Acad. de Médec.*, 1930, p. 703.

61. MARCADIÉ et GOUJON. — L'acide cyanhydrique agent désinfectant des farines. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1921, p. 417.
62. MARCHOUX (E.). — Rapport sur l'introduction de produits chimiques dits améliorants dans la farine. *Bull. Acad. de Médec.*, 1931, p. 335.
63. MÉTHODES ACTUELLES d'expertises employées au laboratoire municipal de Paris et documents sur les matières relatives à l'alimentation, publiés sous la direction de Kling (A.), 1922, p. 49.
64. MILLER (J.). — Recherche des persulfates et d'un nouvel agent de blanchiment dans la farine. *Ann. des Fals. et Fraudes*. 1924, p. 409.
65. OGIER (J.) et KOHN-ABREST (E.). — Chimie toxicologique, 1924.
66. PAGET (M.). — L'amélioration des farines. Comité National d'Etudes politiques et sociales, 12 janvier 1931, fascicule 437, p. 33.
67. PAYEN, cité par Girard (A.). — Le froment et sa mouture, 1903, p. 29.
68. ROJINA (H.). — Détermination de l'ion NO^2 par la méthode des gouttes. *Chimie et Industrie*, janvier 1930, p. 44.
69. ROTHEA (F.). — La chloropierine. Son utilisation dans la destruction des parasites des céréales et des grains. Sa recherche et son dosage. *Revue Serv. Intend. Milit.*, 1923, p. 56
70. SCHAEFFER (G.), FONTÈS (G.), OBERLING (Ch.), THIVOLLE (L.) et M^{lle} BRETON (E.). — Recherches physiologiques sur les levains minéraux à base d'alun. *Ann. des Fals. et Fraudes*, 1929, p. 103.
71. SCHRIBAUX (E.). — Comité national d'études politiques et sociales. Séance du 19 janvier 1931 ; fasc. 438, p. 2 sur « l'amélioration des farines ».
72. SOMMELET (M.). — Sur un cas d'intoxication mortelle provoquée par le fluosilicate de sodium. *Bull. Sc. Pharmacol.*, 1923, p. 241.
73. TRECUL, cité par Girard, *loc. cit.*
74. VAUDIN (L.). — Sur un rôle particulier de la salive et des hydrates de carbone dans la nutrition. XIII^e Congrès international de Médecine, section de physiologie, août 1900.
75. VILLIERS, COLIN et FAYOLLE. — Matières alimentaires, 1909, p. 228. Circulaire du Ministre de l'Intérieur du 10 mai 1892.
— Falsification du pain d'épices par le protochlorure d'étain ; application de la loi du 27 mars 1851.

76. WARD et HALDANE, cité par BARATON (P.), *loc cit.*
77. WEIL (L.). — Les levures chimiques (Baking-Powder). *Ann. des Fals. et Fraudes*, 1920, p. 17.
78. WEIL (L.). — Les levures chimiques et levains minéraux. *Ann. des Fals. et Fraudes*, 1929, p. 601.

